

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-323729

(43)Date of publication of application : 08.11.2002

(51)Int.Cl. G03C 1/34
G03C 1/035
G03C 5/08
G03C 7/392
G03C 7/407

(21)Application number : 2001-303040 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.2001 (72)Inventor : INABA TADASHI
MATSUNAGA ATSUSHI
ICHIKAWA SHINICHI

(30)Priority

Priority number : 2001050336 Priority date : 26.02.2001 Priority country : JP

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL, IMAGE FORMING
METHOD USING THE SAME, SILVER HALIDE EMULSION, REDUCING COMPOUND
HAVING GROUP ATTRACTED TO SILVER HALIDE AND METHOD FOR PREPARING
THE REDUCING COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silver halide color photographic sensitive material using an emulsion containing silver iodochloride, silver chlorobromide or silver iodochlorobromide, having high sensitivity, suppressed fog, superior raw stock preservability and small humidity dependency of exposure and capable of making the best use of its high sensitivity and suitability to high illuminance exposure and to provide an image forming method using the sensitive material.

SOLUTION: The silver halide color photographic sensitive material has photosensitive silver halide emulsion layers, at least one of which contains a silver halide emulsion having 95 mol% silver chloride content and 0.05-0.75 mol% silver iodide content and/or 0.05-4.00 mol% silver bromide content and further contains at least one compound of the formula X-(L)_n-Y.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-323729

(P2002-323729A)

(43)公開日 平成14年11月8日 (2002.11.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト(参考)
G 03 C 1/34		G 03 C 1/34	2 H 0 1 6
1/035		1/035	B 2 H 0 2 3
			C
5/08		5/08	
7/392		7/392	A
	審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 59 頁)		最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-303040(P2001-303040)

(22)出願日 平成13年9月28日 (2001.9.28)

(31)優先権主張番号 特願2001-50336(P2001-50336)

(32)優先日 平成13年2月26日 (2001.2.26)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 稲葉 正

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フィルム株式会社内

(72)発明者 松永 淳

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フィルム株式会社内

(74)代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料、それを用いた画像形成法、ハロゲン化銀乳剤、ハロゲン化銀への吸着基を有する還元性化合物、並びに、当該還元性化合物の製造方法

(57)【要約】

【課題】ヨウ塩化銀、塩臭化銀若しくはヨウ塩臭化銀を含む乳剤を用いて、高感度でカブリが抑制され、且つ保存性および露光湿度依存性に優れ、その高感度性と高照度露光適性を最大限に生かすことが可能となるハロゲン化銀カラー写真感光材料およびそれを用いた画像形成法を提供すること。

【解決手段】感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が、塩化銀含有率9.5mol%以上で、かつヨウ化銀含有率0.05mol%~0.75mol%および/又は臭化銀含有率0.05mol%~4.00mol%であるハロゲン化銀乳剤を含有し、更に、下記一般式(I)で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料およびそれを用いた画像形成法である。

一般式(I) X-(L)_n-Y

【特許請求の範囲】

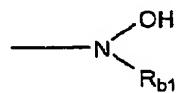
【請求項1】 支持体上に、イエローカプラー含有青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカプラー含有緑感性ハロゲン化銀乳剤層、およびシアンカプラー含有赤感性ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも1層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層、前記緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び前記赤感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が、塩化銀含有率9.5m o 1%以上で、かつヨウ化銀含有率0.05m o 1%~0.75m o 1%および/又は臭化銀含有率0.05m o 1%~4.00m o 1%であるハロゲン化銀乳剤を含有し、更に、下記一般式(I)で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(I) $X - (L)_n - Y$

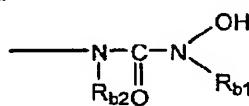
(一般式(I)中、Xはハロゲン化銀への吸着基を表す。Lは炭素原子、窒素原子、硫黄原子および酸素原子のうち少なくとも1種を含む原子または原子団からなる2価の連結基を表す。Yは還元性基を表す。nは0または1の整数を表す。)

【請求項2】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料を画像情報に基づいて走査露光する露光工程と、走査露光された前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料を発色現像処理する現像工程と、を有する画像形成法において、前記ハ

(B₁)



(B₃)



ロゲン化銀カラー写真感光材料が請求項1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料であることを特徴とする画像形成法。

【請求項3】 前記現像工程における前記発色現像処理が20秒以下であることを特徴とする請求項2に記載の画像形成法。

【請求項4】 前記露光工程において、一画素あたり10⁻⁴秒以下の可視レーザービーム光により走査露光することを特徴とする請求項2又は3に記載の画像形成法。

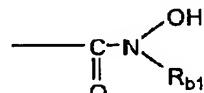
【請求項5】 下記一般式(IV)で表される化合物を少なくとも一つ含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

一般式(IV) $X - (L_1)_n - Y_3$

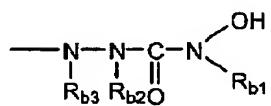
(一般式(IV)中、Xはハロゲン化銀への吸着基を表す。nは0または1の整数を表す。L₁は2価の連結基を表す。但し、Y₃と直接連結するL₁の原子は炭素原子である。Y₃は、下記(B₁)~(B₄)で表される基から選ばれるいずれかの基である。ここで、下記(B₁)~(B₄)で表される基において、R_{b1}、R_{b2}及びR_{b3}は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。)

【化1】

(B₂)



(B₄)



基またはアリール基を表す。Y₃は、下記(B₁)~(B₄)で表される基から選ばれるいずれかの基である。ここで、下記(B₁)~(B₄)で表される基において、R_{b1}、R_{b2}及びR_{b3}は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。)

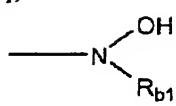
【化2】

【請求項6】 下記一般式(V)で表される化合物。

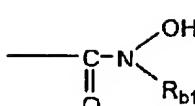
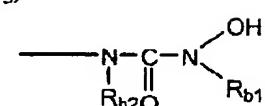
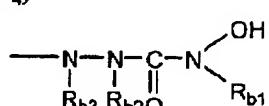
一般式(V) $X - (L_2)_n - Y_3$

(一般式(V)中、Xはハロゲン化銀への吸着基を表す。nは0または1の整数を表す。L₂はアルキレン基、-CO-、-SO₂-または-NR-の単独または組合せからなる2価の連結基を表す。但し、Y₃と連結する原子は炭素原子である。Rは、水素原子、アルキ

3

(B₁)

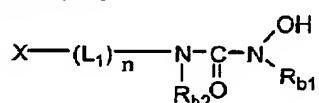
4

(B₂)(B₃)(B₄)

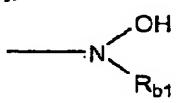
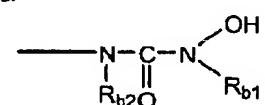
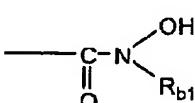
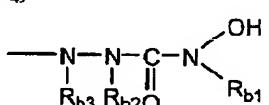
【請求項7】 ハロゲン化銀吸着基を持つウレタン誘導体とヒドロキシリアルミン類とを反応させて下記一般式(VI)で表される化合物を得ることを特徴とする一般式(VI)で表される化合物の製造方法。

【化3】

一般式(VI)



(一般式(VI)中、Xはハロゲン化銀への吸着基を表す。nは0または1の整数を表す。L₁は2価の連続基を表す。但し、Y₃と直接連結するL₁の原子は炭素原子である。R_{b1}及びR_{b2}は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。)

(B₁)(B₃)(B₂)(B₄)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、より詳しくは高感度でカブリが抑制され、生保存性および露光湿度依存性に優れた高塩化銀を含む写真乳剤を用いたハロゲン化銀カラー写真感光材料およびそれを用いた画像形成法に関する。さらに、ハロゲン化銀吸着基とヒドロキシリアルミン部分構造とを有する化合物（ハロゲン化銀への吸着基を有する還元性化合物）、及びその製造方法、並びに、それを含むハロゲン化銀乳剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 ハロゲン化銀粒子の表面または亜表面部分にヨウ塩化銀層を含むヨウ塩化銀乳剤は、高感度が得

られ、また、高照度露光適性に優れるため好ましい。これらの代表例として、例えば米国特許5,550,013号、同5,728,516号、同5,547,827号、同5,605,789号、同5,726,005号、同5,736,310号等、各明細書に開示されている。しかし、これら開示された方法では、ヨウド含有率の増加について、写真的に好ましくないカブリの増加が生じるという欠点を有していた。

【0003】 ハロゲン化銀粒子への吸着促進基を持つハイドロキノン系化合物によって代表される吸着型還元性化合物により、生保存性に優れるハロゲン化銀カラー写真感光材料が得られることが特開平4-368,935号公報に開示されている。しかし、この開示された方法には特にヨウ塩化銀若しくはヨウ塩臭化銀乳剤による低カブ

10

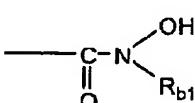
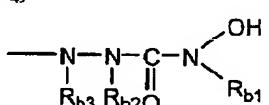
【請求項8】 下記一般式(VI)で表される化合物の製造方法において、ヒドロキシリアルミン部導入の際、ヒドロキシリアルミン類以外のアルカリを反応系の中和量以上存在させることを特徴とする一般式(VI)で表される化合物の製造方法。

一般式(VI) X-(L₁)_n-Y₃

(一般式(VI)中、Xはハロゲン化銀への吸着基を表す。nは0または1の整数を表す。L₁は2価の連続基を表す。但し、Y₃と直接連結するL₁の原子は炭素原子である。Y₃は、下記(B₁)～(B₄)で表される基から選ばれるいずれかの基である。ここで、下記(B₁)～(B₄)で表される基において、R_{b1}、R_{b2}及びR_{b3}は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。)

【化4】

20

(B₂)(B₄)

40

50

りで高感度で尚且つ、生保存性に優れる効果についての記述はない。

【0004】特定のヒドロキサム酸系化合物により、感光材料を長尺巻き込んで高温下に保存したときの圧力カブリを防止したハロゲン化銀カラー写真感光材料およびその包装体が得られることが特開平9-43, 764号公報に開示されている。しかし、この開示された方法には、ヨウ塩化銀若しくはヨウ塩臭化銀乳剤における効果や吸着型の効果についての記述はない。

【0005】ところで、上記のほかにもカブリ抑制化合物としてはヒドロキシウレア類（特開2000-275767、特開平8-246911号公報）、フェニドン類（特開2000-330247）、ヒドロキサム酸類（特開平11-282117号公報、特開平9-90546号公報、特開平9-90546号公報、特開平9-133983号公報、特開平8-114884号公報、特開平8-333325号公報、特開平8-314051号公報）、ヘテロ環ヒドロキシルアミン類（特開平11-102046号公報）、ヒドロキシセミカルバジド類（特開平10-90819号公報）、ヒドロキシアミン類（特開平9-197635号公報）、ヒドラジン類（特開平7-134351号公報、第2787630号明細書）等が知られているが、この開示された方法には特にヨウ塩化銀若しくはヨウ塩臭化銀乳剤による低カブリで高感度で、尚且つ生保存性に優れるという効果はない。そこで、そのような効果を有する化合物が強く望まれていた。

【0006】また、ハロゲン化銀への吸着基とヒドロキシルアミン部分構造を併せ持つ化合物の製造方法については、我々が調査した範囲内では詳細な条件を記載した文献を見出すことはできなかった。これらの化合物を一般に知られた合成法の適用だけで合成すると、条件によって写真性能上大きなカブリを生じることが判明した。そこで、吸着基とヒドロキシルアミン部分構造を有する化合物のカブリの全くない、もしくは著しく少ない製造方法を確立することが必要であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の第一の目的は、ヨウ塩化銀、塩臭化銀若しくはヨウ塩臭化銀を含む乳剤を用いて、高感度でカブリが抑制され、且つ生保存性および露光湿度依存性に優れ、その高感度性と高照度露光適性を最大限に生かすことが可能となるハロゲン化銀カラー写真感光材料およびそれを用いた画像形成法を提供することである。本発明の第二の目的は、上記第一の目的を効果的に達成することができる、ハロゲン化銀吸着基とヒドロキシルアミン部分構造とを有する化合物、及びハロゲン化銀乳剤を提供することにある。本発明の第三の目的は、写真性能上全く問題のない（特にカブリを生じない）、

ハロゲン化銀吸着基とヒドロキシルアミン部分構造とを有する化合物の製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意検討したところ、下記手段により本発明の目的が達成されることを見出した。即ち、本発明は、

10 (1) イエローカブラー含有青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカブラー含有緑感性ハロゲン化銀乳剤層、およびシアンカブラー含有赤感性ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも1層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層、前記緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び前記赤感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が、塩化銀含有率9.5mol%以上で、かつヨウ化銀含有率0.05mol%～0.75mol%および/又は臭化銀含有率0.05mol%～4.00mol%であるハロゲン化銀乳剤を含有し、更に、下記一般式（I）で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料である。

20 一般式（I） $X - (L)_n - Y$

（一般式（I）中、Xはハロゲン化銀への吸着基を表す。Lは炭素原子、窒素原子、硫黄原子および酸素原子のうち少なくとも1種を含む原子または原子団からなる2価の連結基を表す。Yは還元性基を表す。nは0または1の整数を表す。）

30 (2) ハロゲン化銀カラー写真感光材料を画像情報に基づいて走査露光する露光工程と、走査露光された前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料を発色現像処理する現像工程と、を有する画像形成法において、前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料が前記（1）に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料であることを特徴とする画像形成法である。

(3) 前記現像工程における前記発色現像処理が20秒以下であることを特徴とする前記（2）に記載の画像形成法である。

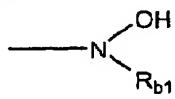
(4) 前記露光工程において、一画素あたり 10^{-4} 秒以下の可視レーザービーム光により走査露光することを特徴とする前記（2）又は（3）に記載の画像形成法である。

40 【0009】(5) 下記一般式（IV）で表される化合物を少なくとも一つ含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤である。

一般式（IV） $X - (L_1)_n - Y_3$

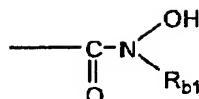
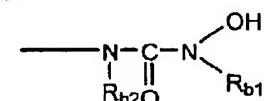
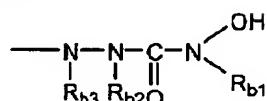
(一般式（IV）中、Xはハロゲン化銀への吸着基を表す。nは0または1の整数を表す。L₁は2価の連結基を表す。但し、Y₃と直接連結するL₁の原子は炭素原子である。Y₃は、下記（B₁）～（B₄）で表される基から選ばれるいずれかの基である。ここで、下記（B₁）～（B₄）で表される基において、R_{b1}、R_{b2}及びR_{b3}は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル

基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。)

(B₁)

【0010】

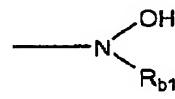
【化5】

(B₂)(B₃)(B₄)

【0011】 (6) 下記一般式 (V) で表される化合物である。

一般式 (V) $X - (L_2)_n - Y_3$

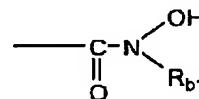
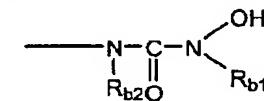
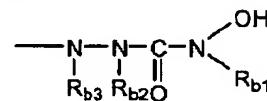
(一般式 (V) 中、Xはハロゲン化銀への吸着基を表す。nは0または1の整数を表す。L₂はアルキレン基、-CO-、-SO₂-または-NR-の単独または組合せからなる2価の連結基を表す。但し、Y₃と連結する原子は炭素原子である。Rは、水素原子、アルキル

(B₁)

基またはアリール基を表す。Y₃は、下記 (B₁) ~ (B₄) で表される基から選ばれるいずれかの基である。ここで、下記 (B₁) ~ (B₄) で表される基において、R_{b1}、R_{b2} 及びR_{b3}は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。)

【0012】

【化6】

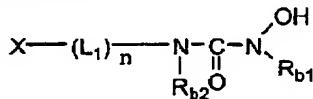
(B₂)(B₃)(B₄)

【0013】 (7) ハロゲン化銀吸着基を持つウレタン誘導体とヒドロキシルアミン類とを反応させて下記一般式 (VI) で表される化合物を得ることを特徴とする一般式 (VI) で表される化合物の製造方法である。

【0014】

【化7】

一般式(VI)



【0015】 (一般式 (VI) 中、Xはハロゲン化銀への吸着基を表す。nは0または1の整数を表す。L₁は2価の連結基を表す。但し、Y₃と直接連結するL₁の原子は炭素原子である。R_{b1} 及びR_{b2}は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。)

20

30

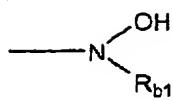
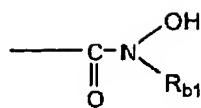
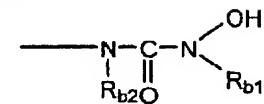
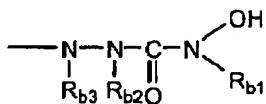
【0016】 (8) 下記一般式 (IV) で表される化合物の製造方法において、ヒドロキシルアミン部導入の際、ヒドロキシルアミン類以外のアルカリを反応系の中和量以上存在させることを特徴とする一般式 (IV) で表される化合物の製造方法である。

一般式 (IV) $X - (L_1)_n - Y_3$

(一般式 (IV) 中、Xはハロゲン化銀への吸着基を表す。nは0または1の整数を表す。L₁は2価の連結基を表す。但し、Y₃と直接連結するL₁の原子は炭素原子である。Y₃は、下記 (B₁) ~ (B₄) で表される基から選ばれるいずれかの基である。ここで、下記 (B₁) ~ (B₄) で表される基において、R_{b1}、R_{b2} 及びR_{b3}は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。)

【0017】

【化8】

(B₁)(B₂)(B₃)(B₄)

【0018】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。なお、本発明のハロゲン化銀吸着基とヒドロキシルアミン部分構造とを有する化合物、及びその製造方法、並びに、それを含むハロゲン化銀溶剤については、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料と共に説明する

【0019】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料（以下、単に「感光材料」という場合がある）は、支持体上に、イエローカブラー含有青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカブラー含有緑感性ハロゲン化銀乳剤層、およびシアンカブラー含有赤感性ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも1層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層、前記緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び前記赤感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が、塩化銀含有率9.5mol%以上で、かつヨウ化銀含有率0.05mol%～0.75mol%および/又は臭化銀含有率0.05mol%～4.00mol%であるハロゲン化銀乳剤を含有し、更に、下記一般式（I）で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする。

【0020】本発明のハロゲン化銀感光材料は、感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が上記特定のハロゲン組成によるハロゲン化銀乳剤と下記一般式（I）で表される化合物とを組合わせて用いることで、ハロゲン化銀粒子の表面または亞表面部分にヨウ塩化銀層、塩臭化銀層またはヨウ塩臭化銀層を含む高塩化銀乳剤、特にヨウ塩臭化銀層を含む高塩化銀乳剤に特有のカブリの抑制を行い、且つ生保存性および露光湿度依存性に優れ、その高感度性と高照度露光適性を最大限に生かすことが可能となる。

【0021】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び赤感性ハロゲン化銀乳剤層以外にも、所望により後述する親水性コロイド層、アンチハレーション

層、中間層及び着色層を有してもよい。また、本発明の感光材料は、光照射及び現像処理によって発色可能な、少なくとも一の発色層を有する。マゼンタ、イエロー及びシアンに各々発色可能な発色層を形成することによって、フルカラー画像を形成可能な感光材料とすることができる。前記発色層は、前記青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、赤感性ハロゲン化銀乳剤層であってもよい。

【0022】下記一般式（I）で表される化合物（吸着型還元性化合物）について詳細に説明する。

【0023】一般式（I） X-(L)_n-Y

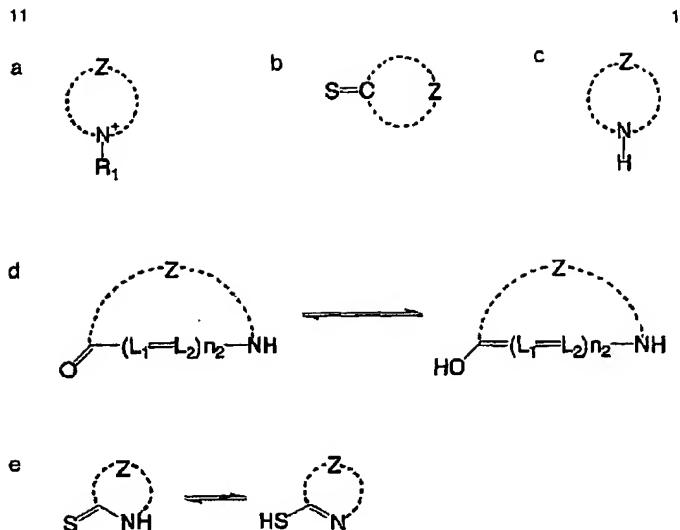
（一般式（I）中、Xはハロゲン化銀への吸着基を表す。しは炭素原子、窒素原子、硫黄原子および酸素原子のうち少なくとも1種を含む原子または原子団からなる2価の連結基を表す。Yは還元性基を表す。nは0または1の整数を表す。）

【0024】一般式（I）におけるXを詳しく説明する。一般式（I）において、Xで示される吸着基として、好ましくは下記の①～⑤のいずれかの構造から得られる基（下記に示す構造から水素原子を結合手に変えたもの）である。

①ヘテロ原子を2つ以上持つ5、6または7員のヘテロ環、②4級窒素原子を持つ下記aで表わされる5、6または7員の含窒素ヘテロ環、③チオキソ基を持つ下記bで表わされる5、6または7員の含窒素ヘテロ環、④下記cで表わされる5、6または7員の含窒素ヘテロ環、⑤下記dおよびeで表わされる5、6または7員の含窒素ヘテロ環。ただし、ハロゲン化銀への吸着基であるためには、一般式（I）におけるし又Yと結合する結合手は下記のaではZ部又はR₁部、b及びcではZ部、dではZ部、L₁部又はL₂部（好ましくはZ部）、eではZ部に存在することが好ましい。

【0025】

【化9】



【0026】上記a～eにおいて、Zは5、6または7員の含窒素ヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。R₁はアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。L₁、L₂はそれぞれ独立にメチル基を表す。n₂は0、1または2を表す。R₁としては、例えば炭素原子数1～18（より好ましくは炭素原子数1～8）の置換または無置換アルキル基、炭素原子数2～18（より好ましくは炭素原子数2～8）の置換または無置換アルケニル基、炭素原子数2～18（より好ましくは炭素原子数2～8）の置換または無置換アルキニル基等が挙げられ、具体的には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル、シクロベンチル、シクロプロピル、シクロヘキシルが挙げられる。R₁としてさらに好ましくは、炭素原子数1～6の無置換アルキル基、炭素原子数1～8の置換アルキル基（例えばスルホアルキル基（例えば2-スルホエチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、3-スルホブチル）、カルボキシアルキル基（例えばカルボキシメチル、2-カルボキシエチル）、ヒドロキシアルキル基（例えば2-ヒドロキシエチル）等）である。Zを環構成原子として含む含窒素ヘテロ環は、少なくとも1個の窒素原子を含み、他に窒素原子以外のヘテロ原子（例えば、酸素原

子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子等）を含んでいてもよい5員、6員または7員のヘテロ環であり、好ましくはアゾール環（例えばイミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、オキサゾール、チアゾール、セレナゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、ベンゾセレナゾール、ピラゾール、ナフトチアゾール、ナフトイミダゾール、ナフトオキサゾール、アザベンゾイミダゾール、プリン）、ピリミジン環、トリアジン環、アザインデン環（例えば、トリアザインデン、テトラザインデン、ペンタアザインデン）などが挙げられる。

【0027】一般式（I）において、Xで示される吸着基として好ましくは、下記一般式（X-a）、（X-b）、（X-c）、（X-d）及び（X-e）で表わされる化合物である。なお、-(L)_n-Yが置換したXとの観点から、好適なXで示される吸着基として化合物を挙げて説明するので、下記一般式（X-a）～（X-e）には、それぞれ少なくとも1つの-(L)_n-Yが置換するこになる。但し、下記一般式（X-c）、（X-d）のM₁、M₂に置換することはない。

【0028】

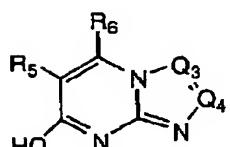
【化10】

13

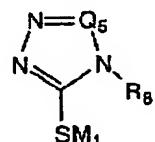

 $Q_1 = N, Q_2 = C-R_4 \quad \text{or} \quad Q_1 = C-R_4, Q_2 = N$

(X-a)

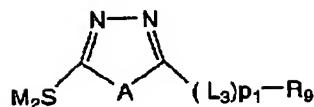
14


 $Q_3 = N, Q_4 = C-R_7 \quad \text{or} \quad Q_3 = C-R_7, Q_4 = N$

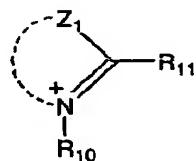
(X-b)


 $Q_5 = N \text{ or } C-R_a$

(X-c)



(X-d)



(X-e)

【0029】一般式 (X-a) ~ (X-e) 中、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇ および R_a は各々独立に水素原子または 1 倍の置換基を表わす。R₈ はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表わす。R₉ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表わす。R₁₀ はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基を表わす。R₁₁ は水素原子またはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基を表わす。L₃ は 2 倍の連結基を表わす。M₁、M₂ は各々独立に水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基またはブロック基を表わす。p₁ は

40 0 ~ 3 の整数である。A は酸素原子、硫黄原子、>N H、>N-(L₄) p₂-R₁₂ を表す (ここで L₄ は各々独立に 2 倍の連結基を表わす。R₁₂ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表わす。)。Z₁ は 5 員または 6 員の含窒素ヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表わす。なお、p₁ および p₂ は、1 であることが好ましい。

【0030】これら、一般式 (X-a) ~ (X-e) のうち、好ましくは一般式 (X-a)、(X-c) および (X-d) であり、さらに好ましくは一般式 (X-c)

である。

【0031】一般式 $(X-a) \sim (X-e)$ において、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 および R_8 で表わされる置換基としては、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）；アルキル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基等を表す。それらはアルキル基（好ましくは炭素数1から30のアルキル基、例えばメチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、t-ブチル、n-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えばシクロヘキシル、シクロペンチル、4-n-デシルシクロヘキシル）、ビシクロアルキル基（好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビシクロアルキル基つまり炭素数5から30のビシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えばビシクロ[1,2,2]ヘプタン-2-イル、ビシクロ[2,2,2]オクタン-3-イル）、更に環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基（例えばアルキルチオ基のアルキル基）もこのようない概念のアルキル基を表す。〕；アルケニル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。それらは、アルケニル基（好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のアルケニル基、例えばビニル、アリル、ブレニル、ゲラニル、オレイル）、シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基、つまり炭素数3から30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル）、ビシクロアルケニル基（置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-1-イル、ビシクロ[2,2,2]オクト-2-エン-4-イル）を包含するものである。〕；アルキニル基（好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のアルキニル基、例えばエチニル、ブロバルギル、トリメチルシリルエチニル）；アリール基（好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル）；ヘテロ環基（好ましくは5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数3から30の5もしくは6員の芳香族のヘテロ環基である。例えば2-フリル、2-チエニル、2-ビリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）；シアノ基；ヒ

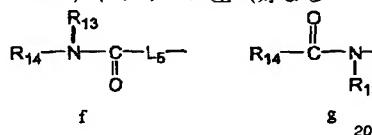
ドロキシル基；ニトロ基；カルボキシル基；アルコキシ基（好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルコキシ基、例えばメトキシ、エトキシ、イソブロポキシ、t-ブトキシ、n-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ）；アリールオキシ基（好ましくは、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、例えばフェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ）；シリルオキシ基（好ましくは、炭素数3から20のシリルオキシ基、例えばトリメチルシリルオキシ、t-ブチルジメチルシリルオキシ）；ヘテロ環オキシ基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ）；アシルオキシ基（好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えばホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ）；カルバモイルオキシ基（好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えばN,N-ジメチルカルバモイルオキシ、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、N,N-ジ-n-オクチルアミノカルボニルオキシ、N-n-オクチルカルバモイルオキシ）；アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、t-ブトキシカルボニルオキシ、n-オクチルカルボニルオキシ）；アリールオキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ）；アミノ基（好ましくは、アミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアミノ基、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチルアニリノ、ジフェニルアミノ）；アシルアミノ基（好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3,4,5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ）；アミノカルボニルアミノ基（好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ、例えばカルバモイルアミノ、N,N-

ジメチルアミノカルボニルアミノ、N, N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ) ; アルコキシカルボニルアミノ基 (好ましくは炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、t-ブートキシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチルメトキシカルボニルアミノ) ; アリールオキシカルボニルアミノ基 (好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えばフェノキシカルボニルアミノ、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ) ; スルファモイルアミノ基 (好ましくは、炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えばスルファモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ) ; アルキル及びアリールスルホニルアミノ基 (好ましくは炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ、例えばメチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p-メチルフェニルスルホニルアミノ) ; メルカプト基; アルキルチオ基 (好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ、エチルチオ、n-ヘキサデシルチオ) ; アリールチオ基 (好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールチオ、例えばフェニルチオ、p-クロロフェニルチオ、m-メトキシフェニルチオ) ; ヘテロ環チオ基 (好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ) ; スルファモイル基 (好ましくは炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイル基、例えばN-エチルスルファモイル、N- (3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル、N-アセチルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル、N- (N' -フェニルカルバモイル)スルファモイル) ; スルホ基; アルキル及びアリールスルフィニル基 (好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルフィニル基、例えばメチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p-メチルフェニルスルフィニル) ; アルキル及びアリールスルホニル基 (好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルホニル基、例えばメチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、p-メチルフェニルスルホニル) ; アシリル基 (好ましくはホルミ

ル基、炭素数2から30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数4から30の置換もしくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基、例えばアセチル、ビバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル、2-ビリジカルボニル、2-フリルカルボニル) ; アリールオキシカルボニル基 (好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、例えばフェノキシカルボニル、o-クロロフェノキシカルボニル、m-ニトロフェノキシカルボニル、p-t-ブチルフェノキシカルボニル) ; アルコキシカルボニル基 (好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t-ブートキシカルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル) ; カルバモイル基 (好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイル、例えばカルバモイル、N-メチルカルバモイル、N, N-ジメチルカルバモイル、N, N-ジ-n-オクチルカルバモイル、N- (メチルスルホニル)カルバモイル) ; アリール及びヘテロ環アゾ基 (好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換もしくは無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ、p-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルアゾ) ; イミド基 (好ましくは、N-スクシンイミド、N-フタルイミド) ; ホスフィノ基 (好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィノ基、例えばジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ) ; ホスフィニル基 (好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル) ; ホスフィニルオキシ基 (好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基、例えばジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ) ; ホスフィニルアミノ基 (好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えばジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ) ; シリル基 (好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシリル基、例えばトリメチルシリル、t-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル) ; 等を表わす。上記置換基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記置換基と同様な基で置換されていてもよい。そのような置換基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられ、具体的には

例えば、メチルスルホニルアミノカルボニル、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル、アセチルアミノスルホニル、ベンゾイルアミノスルホニル基等が挙げられる。これらは更に置換されていてもよい。

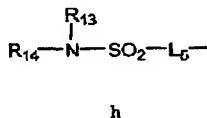
【0032】一般式 $(X-a) \sim (X-e)$ において、 $R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ および R_a として、さらに好ましくは、低級アルキル基（好ましくは置換または無置換の炭素数1～4個のもの、例えばメチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、t-ブチル、メトキシエチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシメチル、ビニル、アリル）、カルボキシ基、アルコキシ基（好ましくは置換または無置換の炭素数1～5個のもの、例えばメトキシ、エトキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシ）、アラルキル基（好ましく置換または無置換の炭素数7～12個のもの、例えばベンジル、フェネチル、フェニルブロピル）、アリール基（好まし



【0034】上記 f ~ h において。L₅ はアルキレン基（好ましくは、炭素数 1 ~ 5 のもの、例えばメチレン、プロピレン、2-ヒドロキシプロピレン）を表わす。R₁₃ と R₁₄ はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基（好ましくは置換または無置換の炭素数 1 ~ 10 のもの、例えばメチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、t-ブチル、n-オクチル、メトキシエチル、ヒドロキシエチル、アリル、プロパルギル）、アラルキル基（好ましくは、置換または無置換の炭素数 7 ~ 12 のもの、例えばベンジル、フェネチル、ビニルベンジル）、アリール基（好ましくは置換または無置換の炭素数 6 ~ 12 個のもの、例えばフェニル、4-メチルフェニル）、またはヘテロ環基（例えば 2-ピリジル）を表わす。R₁₃、R₁₄ のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基は無置換でも置換されていてもよい。置換基としては、一般式 (X-a) ~ (X-e) における R₂ ~ R₇ が有してもよい置換基として挙げたものが適用できる。これらの中で好ましくは、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子）、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（例えばメトキシ）、アリール基（例えばフェニル）、アシルアミノ基（例えばプロピオニルアミノ）、アルコキシカルボニルアミノ基（例えばメトキシカルボニルアミノ）、ウレイド基、アミノ基、ヘテロ環基（例えば 2-ピリジル）、アシル基（例えばアセ

くは置換または無置換の炭素数6～12個のもの、例えばフェニル、4-メチルフェニル、4-メトキシフェニル)、ヘテロ環基(例えば2-ピリジル)、アルキルチオ基(好ましくは置換または無置換の炭素数1～10のもの、例えばメチルチオ、エチルチオ)、アリールチオ基(好ましくは置換または無置換の炭素数6～12のもの、例えばフェニルチオ)、アリールオキシ基(好ましくは置換または無置換の炭素数6～12のもの、例えばフェノキシ)、炭素原子数3以上のアルキルアミノ基(例えば、プロピルアミノ、ブチルアミノ)、アリールアミノ基(例えば、アニリノ)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子)、または下記f～hが挙げられる。

【0033】
【化11】



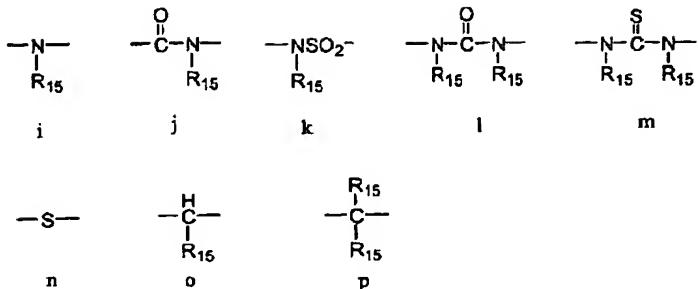
チル)、スルファモイル基、スルホンアミド基、チオウレイド基、カルバモイル基、アルキルチオ基(例えばメチルチオ)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ、ヘテロ環チオ基(例えば2-ベンゾチアゾリルチオ)、カルボン酸基、スルホ基またはそれらの塩などを挙げることができる。上記ウレイド基、チオウレイド基、スルファモイル基、カルバモイル基、アミノ基はそれぞれ無置換のもの、N-アルキル置換のもの、N-アリール置換のものを含む。また、上記アリール基の例としてはフェニル基や置換フェニル基があり、この置換基としてはR₂～R₇が有してもよい置換基として挙げたものが適用できる。

【0035】一般式 $(X-a) \sim (X-e)$ において、 M_1 および M_2 で表わされるアルカリ金属原子としては、例えばナトリウム原子、カリウム原子が挙げられる。アンモニウム基としては、例えばテトラメチルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウムが挙げられる。またブロック基は、アルカリ条件下で開裂可能な基のことである、例えばアセチル、シアノエチル、メタンスルホニルエチルが挙げられる。

【0036】一般式 $(X-a) \sim (X-e)$ において、 L_3 、 L_4 で表わされる 2 値の連結基の具体例としては、下記 i、j、k、l、m、n、o、p で表される連結基またはこれらを組合せたものを挙げることができる。

【0037】
【化12】

21



22

【0038】上記i～pにおいて、R₁₅は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基（好ましくは、置換または無置換の炭素数1～4個のもの、例えば、メチル、エチル、n-ブチル、メトキシエチル、ヒドロキシエチル、アリル）またはアラルキル基（好ましくは置換または無置換の炭素数7～12個のもの、例えばベンジル、フェネチル、フェニルプロピル）を表す。なお、R₁₅が複数存在する場合、複数のR₁₅は各々同一でも異なっていてもよい。

【0039】一般式(X～a)～(X～e)において、Z₁を環構成原子として有するヘテロ環基として好ましくは、チアゾリウム類（例えばチアゾリウム、4-メチルチアゾリウム、ベンゾチアゾリウム、5-メチルベンゾチアゾリウム、5-クロロベンゾチアゾリウム、5-メトキシベンゾチアゾリウム、6-メチルベンゾチアゾリウム、6-メトキシベンゾチアゾリウム、ナフト[1, 2-d]チアゾリウム、ナフト[2, 1-d]チアゾリウム）；オキサゾリウム類（例えばオキサゾリウム、4-メチルオキサゾリウム、ベンゾオキサゾリウム、5-クロロベンゾオキサゾリウム、5-フェニルベンゾオキサゾリウム、5-メチルベンゾオキサゾリウム、ナフト[1, 2-d]オキサゾリウム）；イミダゾリウム類（例えば1-メチルベンゾイミダゾリウム、1-アブリル-5-クロロベンゾイミダゾリウム、1-エチル-5, 6-シクロロベンゾイミダゾリウム、1-アリル-5-トリフロロメチル-6-クロロベンゾイミダゾリウム）；セレナゾリウム類（例えばベンゾセレナゾリウム、5-クロロベンゾセレナゾリウム、5-メチルベンゾセレナゾリウム、5-メトキシベンゾセレナゾリウム、ナフト[1, 2-d]セレナゾリウム）；などが挙げられる。特に好ましくは、チアゾリウム類（例えば、ベンゾチアゾリウム、5-クロロベンゾチアゾリウム、5-メトキシベンゾチアゾリウム、ナフト[1, 2-d]チアゾリウム）である。

【0040】一般式(X～a)～(X～e)において、R₈、R₉、およびR₁₂として好ましくは、R₂～R₇で説明したアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、又はヘテロ環基が好ましく、より好ましくは炭素数1～30のアルキル基、炭素数6～30のアリール

基、又は炭素数3～30のヘテロ環基であり、さらに好ましくは、炭素数1～18のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基であり、最も好ましくは炭素数6～10のアリール基である。

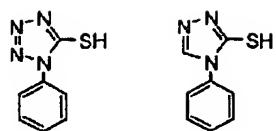
【0041】一般式(X～a)～(X～e)において、R₁₀およびR₁₁として好ましくは、水素原子；炭素数1～18の無置換のアルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンチル、オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシル）；炭素数1～18の置換アルキル基（置換基として例えば、ビニル基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素である。）、ヒドロキシ基、炭素数1～8のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル）、炭素数1～8のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、ベンジルオキシ、フェネチルオキシ）、炭素数6～10の单環式のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-トリルオキシ）、炭素数1～3のアシルオキシ基（例えばアセチルオキシ、プロピオニルオキシ）、炭素数1～8のアシル基（例えばアセチル、プロピオニル、ベンゾイル、メシル）、カルバモイル基（例えばカルバモイル、N, N-ジメチルカルバモイル、モルホリノカルボニル、ピペリジノカルボニル）、スルファモイル基（例えばスルファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル、モルホリノスルホニル、ピペリジノスルホニル）、炭素数6～10のアリール基（例えばフェニル、4-クロロフェニル、4-メチルフェニル、α-ナフチル）で置換された炭素数1～18のアルキル基）；が挙げられる。ただし、R₁₀が水素原子であることはない。R₁₀としてさらに好ましくは、無置換アルキル基（例えば、メチル、エチル）、アルケニル基（例えばアリル基）であり、R₁₁としてさらに好ましくは、水素原子および無置換低級アルキル基（例えば、メチル、エチル）である。

【0042】以下、一般式(X～c)で表される化合物の具体的な構造例を示すが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

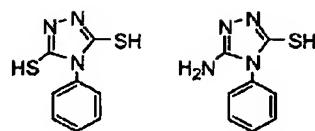
【0043】

【化13】

23



24



【0044】一般式(I)において、Xで示される吸着基として最も好ましくは、1-フェニル-1H-テトラゾール-5-チオール、4-フェニル-4H-[1,2,4]トリアゾール-3-チオールである。

【0045】一般式(I)におけるLを詳しく説明する。一般式(I)において、Lは炭素原子、窒素原子、硫黄原子、酸素原子のうち、少なくとも1種を含む原子または原子団からなる2価の連結基を表わす。Lとして好ましくは、炭素数1~8のアルキレン基(例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ベンチレン)、炭素数6~12のアリーレン基(例えば、フェニレン、ナフチレン)、炭素数2~8のアルケニレン基(例えば、エチニレン、プロペニレン)、アミド基、カルバモイル基、エステル基、スルホニアミド基、スルファモイル基、スルホン酸エステル基、ウレイド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオエーテル基、エーテル基、カルボニル基、-N(R₁₆)-(ここでR₁₆は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表わす。)、2価のヘテロ環残基(例えば、6-クロロ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル、ピリミジン-2,4-ジイル、キノキサリン-2,3-ジイル)、等を1つまたはそれ以上組合せて構成される炭素数1~20の2価の連結基を表わす。さらに好ましくは、それらの連結基の中でアルキレン基、アリーレン基、ウレイド基、アミド基、カルバモイル基を1つ以上含む2価の連結基である。

【0046】一般式(I)におけるYを詳しく説明する。一般式(I)のYで表される還元性基としては、ハロゲン化銀写真感光材料中で還元的に働く基であれば何でもよいが、例えばレダクトン類、フェノール類(例えば、トコフェロール類、ポリフェノール類、ハイドロキノン類、アミノフェノール類)、フェニレンジアミン類、フェニドン類、ヒドロキシルアミン類、ヒドロキシウレア類、ヒドロキシセミカルバジド類、ヒドラジド類、ヒドラジン類、ヒドロキシウレタン類、ヒドロキサム酸類、セミカルバジド類等が挙げられる。Yとして、好ましくはレダクトン類、フェノール類、ヒドロキシルアミン類、ヒドロキシウレア類、ヒドロキシセミカルバジド類、ヒドラジド類、ヒドロキシウレタン類、ヒドロキサム酸類であり、より好ましくはフェノール類、ヒドロキシウレア類、ヒドロキシセミカルバジド類、ヒドロキサム酸類であり、特に好ましくはヒドロキシウレア類、ヒドロキシセミカルバジド類、ヒドロキサム酸類で

ある。

【0047】一般式(I)におけるnを詳しく説明する。一般式(I)においてnは0または1であり、好ましくは0である。

【0048】一般式(I)で表される化合物として、好ましくは下記一般式(I I)で表される化合物であり、より好ましくは一般式(I I I)で表される化合物である。

一般式(I I) X-Y₁

(一般式(I I)中、Xは一般式(I)におけるXと同義であり、好ましい範囲も同じである。Y₁はレダクトン類、フェノール類、フェニレンジアミン類、フェニドン類、ヒドロキシルアミン類、ヒドロキシウレア類、ヒドロキシセミカルバジド類、ヒドラジド類、ヒドラジン類、ヒドロキシウレタン類、ヒドロキサム酸類、セミカルバジド類を表す。)

【0049】一般式(I I I) X₁-Y₂

(一般式(I I I)中、X₁は1-フェニル-1H-テトラゾール-5-チオール又は4-フェニル-4H-[1,2,4]トリアゾール-3-チオールを表す。Y₂はフェノール類、ヒドロキシルアミン類、ヒドロキシウレア類、ヒドロキシセミカルバジド類、ヒドロキシウレタン類、ヒドロキサム酸類を表す。)

【0050】一般式(I)で表される化合物として、特に好ましくは、下記一般式(I V)で表される化合物、下記一般式(V)で表される化合物、さらに下記一般式(V I)で表される化合物である。これらは、ハロゲン化銀吸着基とヒドロキシルアミン部分構造とを有する化合物として好適な化合物であり、本発明において上記効果をより効果的に奏することができる化合物である。

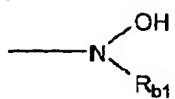
【0051】一般式(I V) X-(L₁)_n-Y₃

(一般式(I V)中、X及びnは、それぞれ一般式(I)のX及びnと同義である。L₁は2価の連結基を表す。但し、Y₃と直接連結するL₁の原子は炭素原子である。Y₃は、下記(B₁)~(B₄)で表される基から選ばれるいずれかの基である。ここで、下記(B₁)~(B₄)で表される基において、R₆₁、R₆₂及びR₆₃は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。)

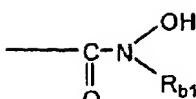
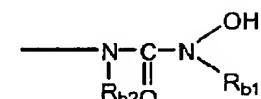
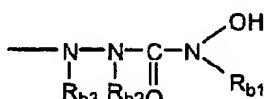
【0052】

【化14】

25

(B₁)

26

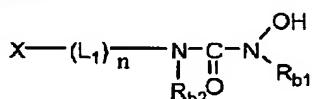
(B₂)(B₃)(B₄)

【0053】一般式(V) $X - (L_2)_n - Y_3$
 (一般式(V)中、X及びnは、それぞれ一般式(I)のX及びnと同義である。L₂はアルキレン基、-CO-、-SO₂-または-NR-の単独または組合せからなる2価の連結基を表す。但し、Y₃と連結する原子は炭素原子である。Rは、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。Y₃は、下記(B₁)～(B₄)で表される基から選ばれるいずれかの基である。ここで、上記(B₁)～(B₄)で表される基において、R_{b1}、R_{b2}及びR_{b3}は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。)

【0054】

【化15】

一般式(VI)



【0055】(一般式(VI)中、X及びnは、それぞれ一般式(I)のX及びnと同義である。L₁、R_{b1}及びR_{b2}は、それぞれ一般式(IV)のL₁、R_{b1}及びR_{b2}と同義である。)

【0056】一般式(IV)～(VI) ((B₁)～(B₄))における、R_{b1}、R_{b2}及びR_{b3}で表されるアルキル基は、炭素数1～20の置換または無置換のアルキル基(例えばメチル、エチル、n-ブロピル、i-ブロピル、シクロブロピル、i-ブチル、シクロヘキシル、t-オクチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、ベンジル)が好ましく、更に好ましくは無置換の直鎖のアルキル基であり、最も好ましくはメチル基である。R_{b1}、R_{b2}及びR_{b3}で表されるアルケニル基は、炭素数2～20の置換または無置換のアルケニル基(例えばビニル、アリル、2-ブテニル、オレイン、i-ブロペニル)が好ましく、更に好ましくは無置換の直鎖のアルケニル基であり、最も好ましくはアリルである。R_{b1}、R_{b2}及びR_{b3}で表されるアルキニル基は、炭素数2から20の置換または無置換のアルキニル基(例えばエチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基)が好ましく、更に好ましくは無置換の直鎖のアルキニル基で

10

ある。R_{b1}、R_{b2}及びR_{b3}で表されるアリール基は、炭素数6～20の置換または無置換のアリール基(例えばフェニル、ナフチル)が好ましく、更に好ましくは置換または無置換のフェニルである。R_{b1}、R_{b2}及びR_{b3}で表されるヘテロ環基は、炭素数3から20の5もしくは6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基(例えば2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)が好ましく、更に好ましくは芳香族のヘテロ環基である。これらの基は、置換基を有していてもよい。これらの置換基としては、R₂で示したような置換基が挙げられる。R_{b1}として好ましくは水素原子またはアルキル基であり、より好ましくはアルキル基であり、特に好ましくはメチル基である。R_{b2}及びR_{b3}として好ましくは、それぞれ水素原子またはアルキル基であり、より好ましくは水素原子である。

【0057】一般式(IV)で表される化合物として好ましくは、下記一般式(IV-1)で表される化合物であり、より好ましくは一般式(IV-2)で表される化合物であり、特に好ましくは一般式(IV-3)である。

【0058】

一般式(IV-1) $X_2 - (L_1)_n - Y_3$

(一般式(IV-1)中、X₂は一般式(X-c)で表される基である。L₁、n及びY₃はそれぞれ一般式(IV)のL₁、n及びY₃と同じである。)

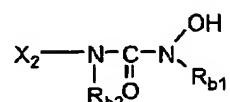
【0059】一般式(IV-2) $X_2 - Y_3$

(一般式(IV-2)中、X₂は一般式(X-c)で表される基である。Y₃は一般式(IV)のY₃と同義である。)

【0060】

【化16】

一般式(IV-3)



【0061】(一般式(IV-3)中、X₂は一般式(X-c)で表される基である。R_{b1}及びR_{b2}は一般式

50

(IV) ((B₁) ~ (B₄)) の R_{b1} 及び R_{b2} と同義である。)

【0062】一般式(V)で表される化合物として好ましくは、下記一般式(V-1)で表される化合物であり、より好ましくは一般式(V-2)で表される化合物であり、特に好ましくは一般式(V-3)である。

【0063】

一般式(V-1) X₂-(L₂)_n-Y₃

(一般式(V-1)中、X₂は一般式(X-c)で表される基である。L₂、n及びY₃は、それぞれ一般式(V)のL₂、n及びY₃と同義である。)

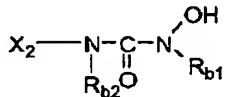
【0064】一般式(V-2) X₂-Y₃

(一般式(V-2)中、X₂は一般式(X-c)で表される基である。Y₃は、一般式(V)のY₃と同義である。)

【0065】

【化17】

一般式(V-3)



(一般式(V-3)中、X₂は一般式(X-c)で表される基である。R_{b1}及びR_{b2}は一般式(IV)

((B₁) ~ (B₄))のR_{b1}及びR_{b2}と同義である。)

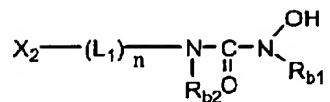
【0066】一般式(VI)で表される化合物として好ましくは、下記一般式(VI-1)で表される化合物であり、より好ましくは一般式(VI-2)で表される化

合物である。

【0067】

【化18】

一般式(VI-1)

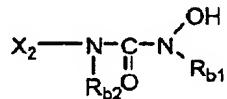


【0068】(一般式(VI-1)中、X₂は一般式(X-c)で表される基である。nは、一般式(I)のnと同義である。L₁、R_{b1}及びR_{b2}は、それぞれ一般式(IV)のL₁、R_{b1}及びR_{b2}と同義である。)

【0069】

【化19】

一般式(VI-2)



【0070】(一般式(VI-2)中、X₂は一般式(X-c)で表される基である。R_{b1}及びR_{b2}は、それぞれ一般式(IV)のR_{b1}及びR_{b2}と同義である。)

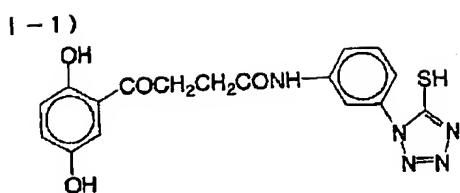
【0071】以下、一般式(I)で表される化合物の好ましい具体例(例示化合物(I-1)~(I-67))を示すが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

【0072】

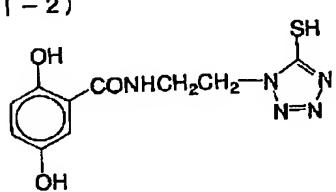
【化20】

29

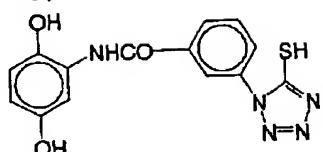
30



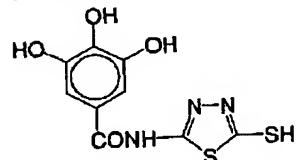
I-2)



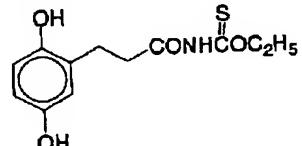
I-3)



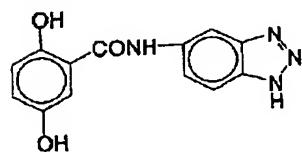
I-4)



I-5)



I-6)



30

【0073】

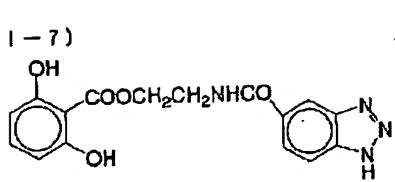
【化21】

40

50

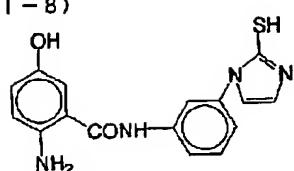
31

I-7)

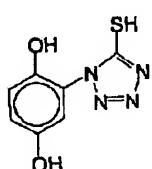


32

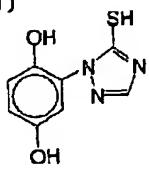
I-8)



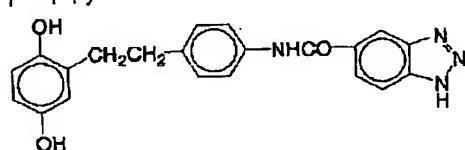
I-9)



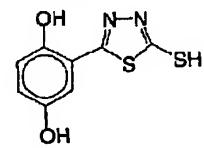
I-10)



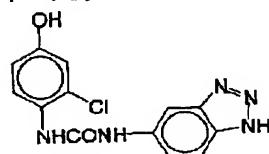
I-11)



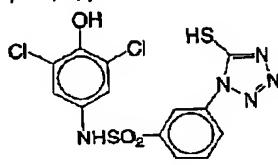
I-12)



I-13)



I-14)



【0074】

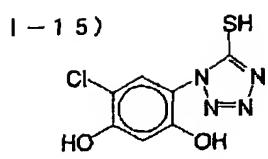
【化22】

30

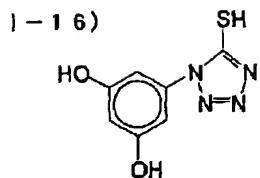
40

50

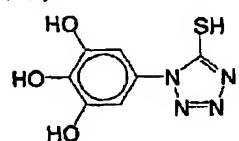
33



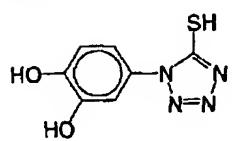
34



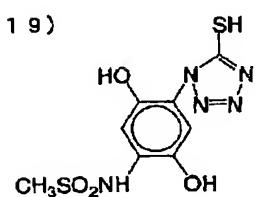
I-17)



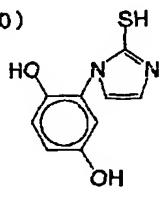
I-18)



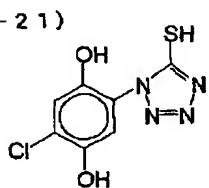
I-19)



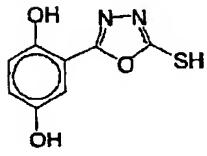
I-20)



I-21)



I-22)



【0075】

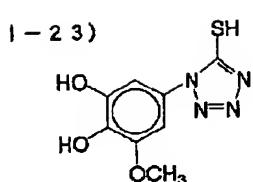
30

【化23】

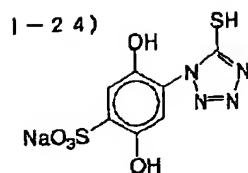
40

50

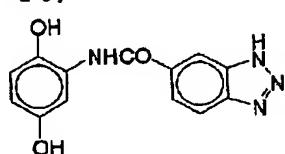
35



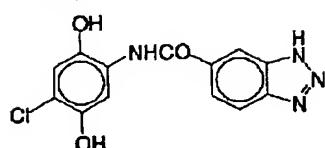
36



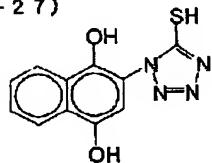
I - 25)



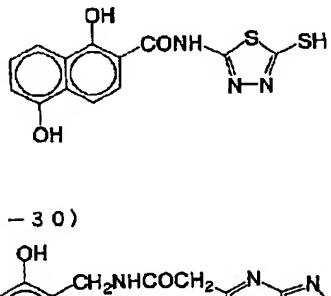
I - 26)



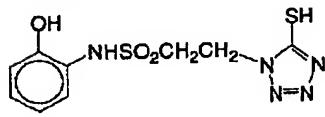
I - 27)



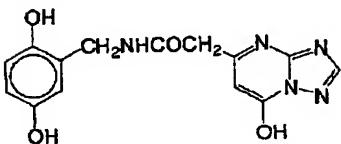
I - 28)



I - 29)



I - 30)



【0076】

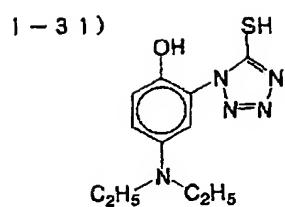
【化24】

30

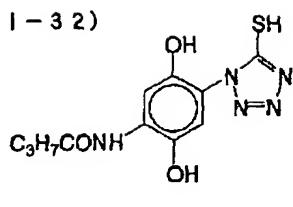
40

50

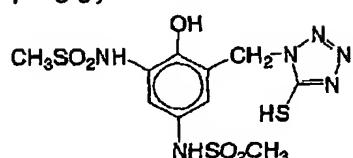
37



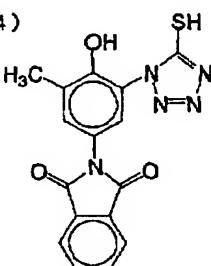
38



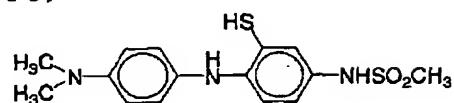
I - 3 3)



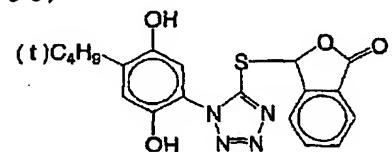
I - 3 4)



I - 3 5)



I - 3 6)



【0077】

【化25】

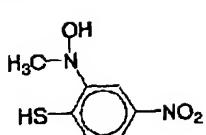
30

40

50

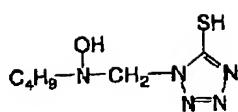
39

I-37)

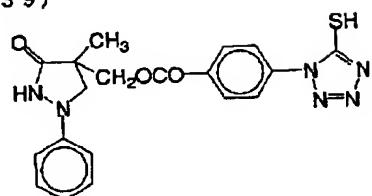


40

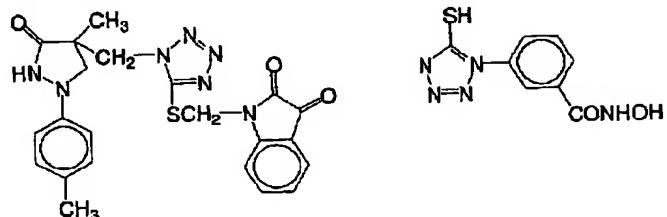
I-38)



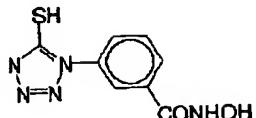
I-39)



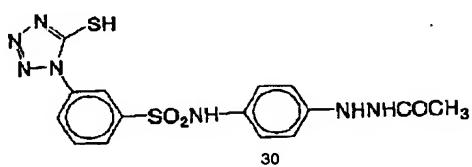
I-40)



I-41)



I-42)



【0078】

【化26】

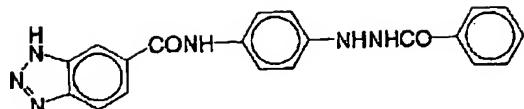
40

50

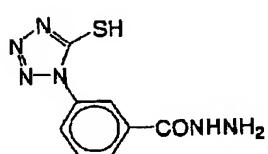
41

42

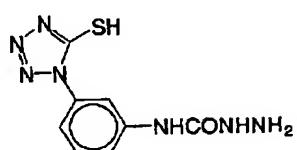
| - 4 3)



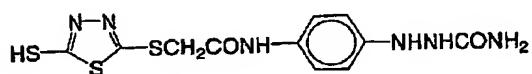
| - 4 4)



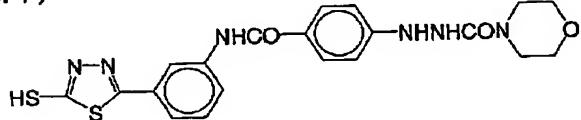
$$| -45 \rangle$$



1-46)



1 - 47)



[0 0 7 9]

【化 2 7】

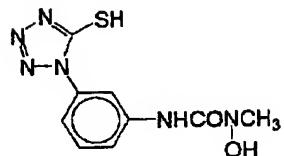
1-48)

48) 

〔0080〕

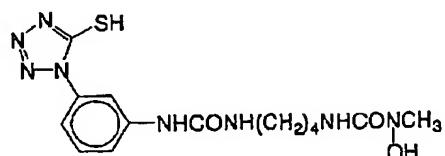
【化28】

1 - 49)



30

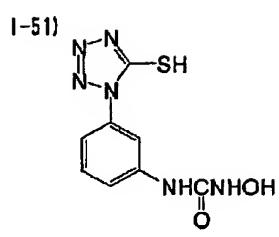
1 - 5 0)



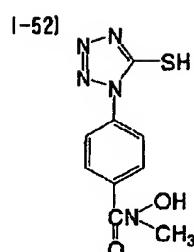
40

50

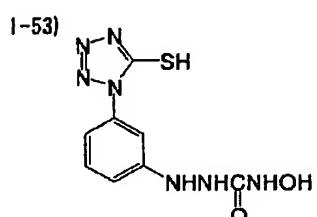
43



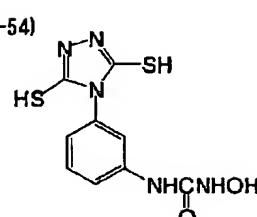
44



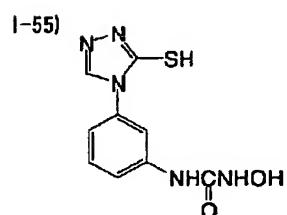
1-53



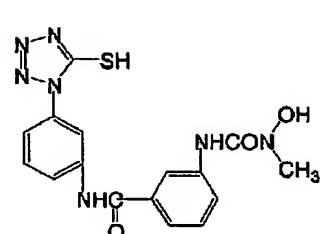
|-54|



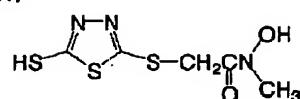
-55



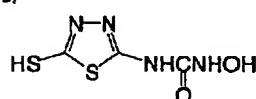
|-56)



|-57|



1-58)



【0081】

【化 2 9】

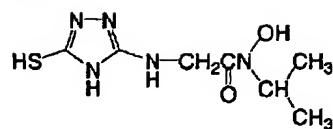
30

40

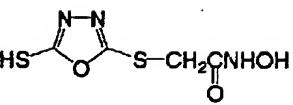
50

45

I-59)

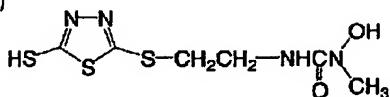


I-60)

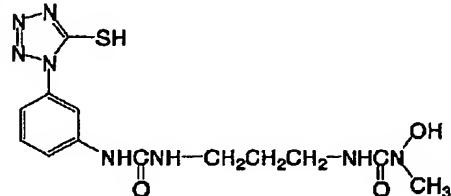


46

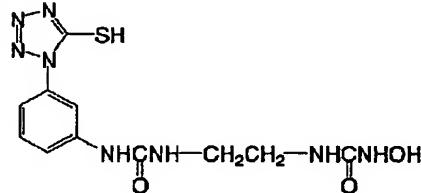
I-61)



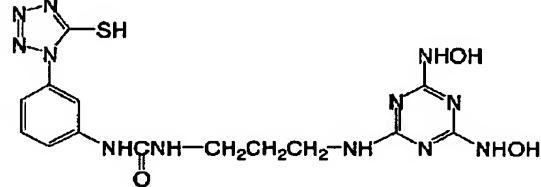
I-62)



I-63)



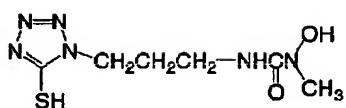
I-64)



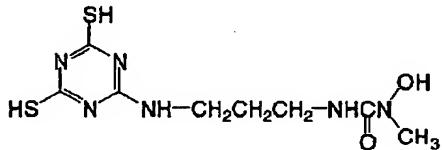
【0082】

【化30】

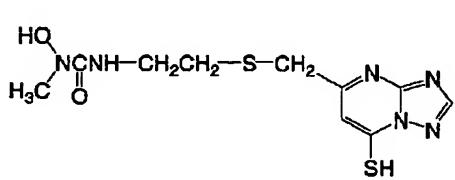
I-65)



I-66)



I-67)



【0083】以下、一般式(I)で表される化合物(一般式(I I)～(V I)で表される化合物)の合成法について詳細に述べる。

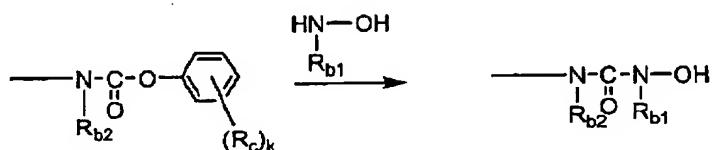
30 【0084】一般式(I)で表される化合物は、特開昭61-90153号公報、特開平4-368935号公報及びこれらに引用された公報に記載の方法を参考にして合成することができる。但し、ヒドロキシルアミン部分構造を有する化合物(一般式(I V)～(V I)で表される化合物)の合成法については、以下に詳細を記載する。

35 【0085】一般式(I)で表される化合物は、市販の試薬を用いて合成することができる。また、Xで表されるハロゲン化銀への吸着基は、U S 5, 538, 843号明細書、U S 5316886号明細書、第2557726号明細書、第2867350号明細書、第2641982号明細書、特開平4-158354号公報、J. Heterocycl. Chem., 17, 1077-1080(1980)、Bioorg. Med. Chem. Lett., 10, 13, 1421-1425(2000)等を参考にして合成することができる。また、吸着基と2価の連結基部分の反応については、U S 5, 538, 843号明細書を参考にして合成することができる。

40 【0086】一般式(I)で表される化合物のうちヒド

ロキシルアミン部分構造を有する化合物（一般式（I V）～（V I）で表される化合物）には、大きくは2通りの合成ルートがあり、一つ目は吸着基に2価の連結基部分を反応させ、その後ヒドロキシルアミン部を反応させるルートであり、2つ目はヒドロキシルアミン部に2価の連結基部分を反応させ、その後吸着基を反応させるルートである。好ましくは前者である。特に一般式（V I）で表される化合物においては、ハロゲン化銀吸着基

スキーム1



【0088】（スキーム1中、R_{b1}とR_{b2}は、それぞれ一般式（IV）のR_{b1}とR_{b2}と同義である。R_cは置換基を表し、当該置換基としては、例えば、R₂で示したような置換基が挙げられる。kは0～5の整数を表し、好ましくは0または1であり、より好ましくは0である。）

【0089】ヒドロキシルアミン部は、還元性を有していることや反応部位を2箇所（NとOH）有していることから、合成上最後の反応で導入することが好ましい。このときの反応は、ヒドロキシルアミン自体が塩基性であるため、通常、殆どの場合、他のアルカリを添加することなく反応進行させることができ。ヒドロキシルアミンを過剰量用いれば、さらに反応は速く進行する。しかし、ヒドロキシルアミン部を導入する際、ヒドロキシルアミン類のアルカリだけで反応させたて得られた化合物は、写真性能上大きなカブリを生じることが判明した。これは化合物自身によるものではなく、不純物のカブリ物質によるものである。このカブリ物質を除去するために鋭意検討した結果、ヒドロキシルアミン類以外の他のアルカリを添加することで解決できることを見出した。さらに好ましくは、反応系の化合物全体を中和するのに必要なアルカリ量以上のアルカリを添加することであり、より好ましくは中和量（中和するのに必要な量）以上のアルカリを存在させる（添加する）ことである。特に、一般式（V I）で表される化合物を合成する際の、ハロゲン化銀吸着基を持つウレタン誘導体（フェニルオキシカルボニルアミノ誘導体）とヒドロキシルアミン類の反応においては、反応系全体の中和分+1当量分以上（ヒドロキシルアミン誘導体と反応する基質のモル数以上）のアルカリを添加することが好ましい。

【0090】ここで使用できるアルカリとしては、有機溶媒に溶解するアルカリであれば何でもよいが、例えば無機のアルカリ（例えば炭酸塩（炭酸カリウム、炭酸ナトリウムなど）、アルカリ金属水素化物（水素化ナトリウムなど）、アルカリ金属（ナトリウムなど）、アルカ

リ金属水酸化物（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなど）が挙げられる。）や有機のアルカリ（例えばアルカリ金属アルコキシド（ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド）、4級塩の水酸化物）が挙げられる。好ましくはヒドロキシルアミン類よりも塩基性の高いアルカリであり、より好ましくは有機のアルカリである。特に好ましくはナトリウムメトキシドである。一般式（V I）で表される化合物を合成する際にもナトリウムメトキシドが特に好ましい。

【0087】

【化31】

リ金属水酸化物（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなど）が挙げられる。）や有機のアルカリ（例えばアルカリ金属アルコキシド（ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド）、4級塩の水酸化物）が挙げられる。好ましくはヒドロキシルアミン類よりも塩基性の高いアルカリであり、より好ましくは有機のアルカリである。特に好ましくはナトリウムメトキシドである。一般式（V I）で表される化合物を合成する際にもナトリウムメトキシドが特に好ましい。

【0091】また、ヒドロキシルアミン類との反応においては、反応溶媒として反応に関与しなければどんな溶媒でも構わないが、好ましくは水、アルコール類（メタノール、エタノール、イソブロパノールなど）、エーテル類（テトラヒドロフラン、ジオキサンなど）、アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）、炭化水素類（トルエン、ベンゼン、クロロベンゼンなど）である。より好ましくはアルコールであり、特に好ましくはメタノールである。一般式（V I）で表される化合物を合成する際にもメタノールが特に好ましい。

【0092】ヒドロキシルアミン類との反応における反応温度は、反応の種類にもよるが、-20℃から150℃の範囲が可能である。一般式（V I）のフェニルオキシカルボニルアミノ誘導体とヒドロキシルアミン類の反応においては、50～100℃が好ましく、55～90℃がより好ましい。

【0093】ヒドロキシルアミン類との反応において、アルカリの添加量は、反応系の中和量以上、即ち、ヒドロキシルアミン類と反応する基質に対して過剰量用いることが好ましく、より好ましくは1.2当量以上5当量以下である。

【0094】一般式（I）で表される化合物（特にヒドロキシルアミン部分構造を有する化合物（一般式（IV）～（V I）で表される化合物））の合成例の詳細については、後述の実施例で説明する。なお、本発明は、

実施例で示すものに限定されるわけではない。

【0095】一般式(I)で表される化合物の含有量は、感光性ハロゲン化銀乳剤に対して、 1.0×10^{-8} モル/モルAg～ 1.0×10^{-2} モル/モルAgが好ましく、より好ましくは 1.0×10^{-7} モル/モルAg～ 1.0×10^{-3} モル/モルAgであり、さらに好ましくは 1.0×10^{-6} モル/モルAg～ 5.0×10^{-4} モル/モルAgである。なお、一般式(I)で表される化合物は、吸着基を有するので、特定の感光性ハロゲン化銀乳剤のみのカブリ、保存性に対して効果を奏すことができ、またこれにより、使用量(含有量)も少なくて済む。

【0096】一般式(I)で表される化合物は、感光性ハロゲン化銀乳剤と組み合わせて用いるものであり、青感性ハロゲン化銀乳剤、緑感性ハロゲン化銀乳剤、赤感性ハロゲン化銀乳剤のいずれでも構わないが、特に好ましくは青感性乳剤である。また、一般式(I)で表される化合物を感光性ハロゲン化銀乳剤と組み合わせて使用する場合、ハロゲン化銀乳剤の製造段階で添加してもよく、またカブラー等の疎水性化合物とともに乳化分散物として感光材料中に組み込んでも構わないが、好ましくはハロゲン化銀乳剤の製造段階で添加される。ハロゲン化銀乳剤の製造段階で添加する場合、ハロゲン化銀粒子形成工程、水洗工程、沈殿分散工程、化学増感前工程、化学増感工程、化学増感後工程、塗布前工程のいずれの工程で添加してもよいが、水洗工程以降、特に化学増感工程以降に添加することが好ましい。

【0097】ハロゲン化銀乳剤について説明する。本発明のハロゲン化銀感光材料において、ハロゲン化銀乳剤は、各色の感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が、塩化銀含有率95mol%以上、かつヨウ化銀含有率0.05mol%～0.75mol%および/又は臭化銀含有率0.05mol%～4.00mol%のハロゲン組成になるように用いられる。上記ハロゲン組成において塩化銀は、必須の成分であり、ヨウ化銀及び臭化銀はその少なくとも一方が含まれればよいが、好ましくは双方含まれることが好ましい。

【0098】上記ハロゲン組成において、迅速処理性の観点から、塩化銀含有率は95mol%以上であるが、好ましくは97mol%以上である。この塩化銀含有率が95mol%より低い場合、現像進行性が顕著に停滞悪化し、迅速処理性が著しく欠如する。また、ヨウ化銀を含有する場合、ヨウ化銀含有率は0.05mol%～0.75mol%であるが、好ましくは0.07mol%～0.50mol%であり、さらに好ましくは0.10mol%～0.30mol%である。このヨウ化銀含有率が0.05mol%より低い場合、感度が著しく低下し、ヨウ化銀含有率が0.75mol%より高い場合、カブリが上昇し、階調が軟調化する。また、臭化銀を含有する場合、臭化銀含有率は0.05mol%～

4.00mol%であるが、好ましくは0.10mol%～2.00mol%であり、さらに好ましくは0.50mol%～1.00mol%である。この臭化銀含有率が0.05mol%より低い場合、感度が著しく低下し、臭化銀含有率が4.00mol%より高い場合、現像進行性が顕著に停滞悪化する。

【0099】ハロゲン化銀乳剤は、上記特定のハロゲン組成となるように、塩化銀乳剤、沃化銀乳剤、臭化銀乳剤、塩沃化銀乳剤、塩臭化銀乳剤、塩沃臭化銀乳剤等を、1つ或いは組み合わせて用いられるが、本発明の効果の点で、塩沃化銀乳剤、塩沃臭化銀乳剤が好ましく、特に好ましくは塩沃臭化銀乳剤である。

【0100】ハロゲン化銀乳剤における、沃化物イオンおよび/又は臭化物イオンの導入は、沃化物および/又は臭化物塩の溶液をそれぞれ単独で添加させるか、或いは銀塩溶液と高塩化物塩溶液の添加と併せて沃化物および/又は臭化物塩溶液を添加してもよい。後者の場合は、沃化物および/又は臭化物塩溶液と高塩化物塩溶液を別々に、またはヨウ化物および/又は臭化物塩と高塩化物塩の混合溶液として添加しても良い。沃化物および/又は臭化物塩は、アルカリもしくはアルカリ土類沃化物塩のような溶解性塩の形で添加する。或いは米国特許第5,389,508号明細書に記載される有機分子から沃化物イオンを開裂させることで沃化物を導入することもできる。また別の沃化物イオン源として、微小沃化銀粒子を用いることもできる。沃化物溶液の添加は、粒子形成の一時期に集中して行ってもよく、ある一定期間かけて行ってもよい。高塩化物乳剤への沃化物および/又は臭化物イオンの導入位置は、高感度で低カブリな乳剤を得る上で制限される。沃化物イオンおよび/又は臭化物イオンの導入は、乳剤粒子のより内部に行うほど感度の増加が小さい。故に沃化物および/又は臭化物塩溶液の添加は、粒子体積の50%より外側が好ましく、より好ましくは70%より外側から、最も好ましくは80%より外側から行うのが良い。また沃化物および/又は臭化物塩溶液の添加は、好ましくは粒子体積の98%より内側で、最も好ましくは96%より内側で終了するのがよい。沃化物および/又は臭化物塩溶液の添加は、粒子表面から少し内側で終了することで、より高感度で低カブリな乳剤を得ることができる。

【0101】ここで、乳剤粒子内の深さ方向への沃化物および/又は臭化物イオン濃度の分布は、エッティング/TOF-SIMS (Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) 法により、例えば Phi Evans 社製 TRIFT II 型 TOF-SIMS を用いて測定できる。TOF-SIMS 法については、具体的には日本表面科学会編「表面分析技術選書 二次イオン質量分析法」丸善株式会社 (1999年発行) に記載されている。エッティング/TOF-SIMS 法で乳剤粒子を解析

すると、沃化物および臭化物塩溶液の添加を粒子の内側で終了しても、粒子表面に向けて沃化物および臭化物イオンがしみ出していることが分析できる。本発明の乳剤が沃化銀および臭化銀を含有する場合、エッチング/T O F-S I M S法による分析で、沃化物および臭化物イオンは粒子表面で濃度極大を有し、内側に向けて沃化物および臭化物イオン濃度が減衰していることが好ましい。

【0102】ハロゲン化銀乳剤は、臭化銀局在相を含有する場合、臭化銀含有率が少なくとも10モル%以上の臭化銀局在相を粒子表面にエピタキシャル成長させてなることが好ましい。臭化銀局在相の臭化銀含有率は、10～60モル%の範囲が好ましく、20～50モル%の範囲が最も好ましい。臭化銀局在相は、ハロゲン化銀粒子を構成する全銀量の0.1～5モル%の銀から構成されていることが好ましく、0.3～4モル%の銀から構成されていることが更に好ましい。臭化銀局在相中には、塩化第1イリジウム(I I I)、臭化第1イリジウム(I I I)、塩化第2イリジウム(I V)、ヘキサクロロイリジウム(I V)酸ナトリウム、ヘキサクロロイリジウム(I V)塩、トリオキザラトイリジウム(I I I)塩、トリオキザラトイリジウム(I V)塩等の第V I I I族金属錯イオンを含有させることが好ましい。これらの化合物の添加量は目的に応じて広範囲にわたるが、ハロゲン化銀1モルに対して $10^{-9} \sim 10^{-2}$ モルが好ましい。

【0103】ハロゲン化銀乳剤におけるハロゲン化銀粒子は、好ましくは実質的に{100}面を持つ立方体または14面体の結晶粒子(これらは粒子頂点が丸みを帯び、さらに高次の面を有していてもよい)または8面体の結晶粒子、または全投影面積の50%以上が{100}面または{111}面からなるアスペクト比2以上の平板状粒子が好ましい。アスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。本発明では、立方体または{100}面を主平面とする平板状粒子または{111}面を主平面とする平板状粒子が好ましく適用される。

【0104】ハロゲン化銀粒子は、形成及び/または成長させる過程で遷移金属イオンを添加し、ハロゲン化銀粒子の内部及び/または表面に金属イオンを組み込むことができる。用いる金属イオンとしては遷移金属イオンが好ましく、なかでも、鉄、ルテニウム、イリジウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛であることが好ましい。さらにこれらの金属イオンは配位子を伴い6配位八面体型錯体として用いることがより好ましい。無機化合物を配位子として用いる場合には、シアン化物イオン、ハロゲン化物イオン、チオシアニン、水酸化物イオン、過酸化物イオン、アジ化物イオン、亜硝酸イオン、水、アンモニア、ニトロシルイオン、または、

チオニトロシルイオンを用いることが好ましく、上記の鉄、ルテニウム、イリジウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛のいずれの金属イオンに配位させて用いることも好ましく、複数種の配位子を1つの錯体分子中に用いることも好ましい。また、配位子として有機化合物を用いることも出来、好ましい有機化合物としては主鎖の炭素数が5以下の鎖状化合物および/または5員環あるいは6員環の複素環化合物を挙げることが出来る。さらに好ましい有機化合物は分子内に窒素原子、リン原子、酸素原子、または、硫黄原子を金属への配位原子として有する化合物であり、最も好ましくはフラン、チオフェン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、フラザン、ピラン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンであり、さらにこれらの化合物を基本骨格としそれらに置換基を導入した化合物もまた好ましい。

【0105】金属イオンと配位子の組み合わせとして好ましくは、鉄イオン及びルテニウムイオンとシアン化物イオンの組み合わせである。これらの化合物においてシアン化物イオンは中心金属である鉄またはルテニウムへの配位数のうち過半数を占めることが好ましく、残りの配位部位はチオシアニン、アンモニア、水、ニトロシルイオン、ジメチルスルホキシド、ピリジン、ピラジン、または、4, 4'-ビピリジンで占められることが好ましい。最も好ましくは中心金属の6つの配位部位が全てシアン化物イオンで占められ、ヘキサシアノ鉄錯体またはヘキサシアノルテニウム錯体を形成することである。これらシアン化物イオンを配位子とする錯体は粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-8} モルから 1×10^{-2} モル添加することが好ましく、 1×10^{-6} モルから 5×10^{-4} モル添加することが最も好ましい。中心金属としてイリジウムを用いた場合に配位子として好ましくは、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンであり、中でも塩化物イオンまたは臭化物イオンを用いることが好ましい。イリジウム錯体として具体的には好ましくは、 $[IrCl_6]^{3-}$ 、 $[IrCl_6]^{2-}$ 、 $[IrCl_5(H_2O)]^{2-}$ 、 $[IrCl_5(H_2O)]^-$ 、 $[IrCl_4(H_2O)]^-$ 、 $[IrCl_4(H_2O)_2]^-$ 、 $[IrCl_4(H_2O)_2]^0$ 、 $[IrCl_3(H_2O)_3]^0$ 、 $[IrCl_3(H_2O)_2]^+$ 、 $[IrBr_6]^{3-}$ 、 $[IrBr_6]^{2-}$ 、 $[IrBr_5(H_2O)]^{2-}$ 、 $[IrBr_5(H_2O)]^-$ 、 $[IrBr_4(H_2O)]^-$ 、 $[IrBr_4(H_2O)_2]^-$ 、 $[IrBr_3(H_2O)]^0$ 、および $[IrBr_3(H_2O)]^+$ である。これらのイリジウム錯体は粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-10} モルから 1×10^{-3} モル添加することが好ましく、 1×10^{-8} モルから 1×10^{-5} モル添加することが最も好ましい。ルテニウムおよびオスミウムを中心金属とした場合にはニトロシルイオン、チオニトロシルイオン、または水分子と塩

化物イオンを配位子として共に用いることも好ましい。より好ましくはベンタクロロニトロシル錯体、ベンタクロロチオニトロシル錯体、または、ベンタクロロアクラ錯体を形成することであり、ヘキサクロロ錯体を形成することも好ましい。これらの錯体は粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-10} モルから 1×10^{-6} モル添加することが好ましく、より好ましくは 1×10^{-9} モルから 1×10^{-6} モル添加することである。

【0106】ここで、上記の錯体は、ハロゲン化銀粒子形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、あるいはそれ以外の溶液中に添加し、粒子形成反応溶液に添加することにより、ハロゲン化銀粒子内に組み込むが好ましい。さらにこれらの方法を組み合わせてハロゲン化銀粒子内へ含有させることも好ましい。

【0107】また、これらの錯体をハロゲン化銀粒子に組み込む場合、粒子内部に均一に存在させることも好ましいが、特開平4-208936号、特開平2-125245号、特開平3-188437号各公報に開示されている様に、粒子表面層のみに存在させることも好ましく、粒子内部のみに錯体を存在させ粒子表面には錯体を含有しない層を付加することも好ましい。また、米国特許第5, 252, 451号および5, 256, 530号明細書に開示されているように、錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成して粒子表面相を改質することも好ましい。さらに、これらの方法を組み合わせて用いることも出来、複数種の錯体を1つのハロゲン化銀粒子内に組み込んでもよい。上記の錯体を含有させる位置のハロゲン組成には特に制限はなく、塩化銀層、塩臭化銀層、臭化銀層、沃塩化銀層、沃臭化銀層に何れに錯体を含有させることも好ましい。

【0108】ハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（粒子の投影面積と等価な円の直径を以て粒子サイズとし、その数平均をとったもの）は、 $0.1 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましい。また、それらの粒子サイズ分布は変動係数（粒子サイズ分布の標準偏差を平均粒子サイズで除したもの）20%以下、望ましくは15%以下、更に好ましくは10%以下の所謂単分散なものが好ましい。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

【0109】ハロゲン化銀乳剤には、その保存性を高めるため、特開平11-109576号に記載のヒドロキサム酸誘導体、特開平11-327094号に記載のカルボニル基に隣接して、両端がアミノ基もしくはヒドロキシル基が置換した二重結合を有す環状ケトン類（特に一般式（S1）で表されるもので、段落番号0036～0071は本願の明細書に取り込むことができる。）、特開平11-143011号に記載のスルホ置換のカテコールやハイドロキノン類（例えば、4, 5-ジヒドロ

キシ-1, 3-ベンゼンジスルホン酸、2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゼンジスルホン酸、3, 4-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2, 3-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、3, 4, 5-トリヒドロキシベンゼンスルホン酸およびこれらの塩など）、米国特許第5, 556, 741号の一般式（A）で表されるヒドロキシルアミン類（米国特許第5, 556, 741号の第4欄の第56行～第11欄の第22行の記載は本願においても好ましく適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる）、特開平11-102045号の一般式（I）～（II）で表される水溶性還元剤は本発明においても好ましく使用される。

【0110】ハロゲン化銀乳剤の分光増感は、本発明の感光材料における各層の乳剤に対して所望の光波長域に分光感度を付与する目的で行われる。本発明の感光材料において、青、緑、赤領域の分光増感に用いられる分光増感色素としては例えば、F. M. Harmer著 Heterocyclic compounds-Cyanine dyes and related compounds (John Wiley & Sons [New York, London] 社刊1964年) に記載されているものを挙げることができる。具体的な化合物の例ならびに分光増感法は、前出の特開昭62-215272号公報の第22頁右上欄～第38頁に記載のものが好ましく用いられる。また、特に塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤粒子の赤感光性分光増感色素としては特開平3-123340号に記載された分光増感色素が安定性、吸着の強さ、露光の温度依存性等の観点から非常に好ましい。

【0111】これらの分光増感色素の添加量は場合に応じて広範囲にわたり、ハロゲン化銀1モルあたり 0.5×10^{-6} モル～ 1.0×10^{-2} モルの範囲が好ましい。更に好ましくは、 1.0×10^{-6} モル～ 5.0×10^{-3} モルの範囲である。

【0112】ハロゲン化銀乳剤には、通常化学増感を施されてもよい。化学増感法については、不安定硫黄化合物の添加に代表される硫黄増感、金増感に代表される貴金属増感、あるいは還元増感等を単独もしくは併用して用いることができる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭62-215272号の第18頁右下欄から第22頁右上欄に記載のものが好ましく用いられる。このうち、特に、金増感を施したものであることが好ましい。金増感を施すことにより、レーザー光等によって走査露光したときの写真性能の変動を更に小さくすることができるからである。

【0113】ハロゲン化銀乳剤に金増感を施すには、種々の無機金化合物や無機配位子を有する金（I）錯体及び有機配位子を有する金（I）化合物を利用することができる。無機金化合物としては、例えば塩化金酸もしく

はその塩、無機配位子を有する金（I）錯体としては、例えばジチオシアニ酸金（I）カリウム等のジチオシアニ酸金化合物やジチオ硫酸金（I）3ナトリウム等のジチオ硫酸金化合物等の化合物を用いることができる。

【0114】有機配位子を有する金（I）化合物としては、特開平4-267249号に記載のビス金（I）メソイオン複素環類、例えば四フッ化硼酸金（I）ビス（1, 4, 5-トリメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオラート）、特開平11-218870号に記載の有機メルカプト金（I）錯体、例えばカリウムビス（1-[3-（2-スルホナートベンズアミド）フェニル]-5-メルカプトテトラゾールカリウム塩）オーレート（I）5水和物、特開平4-268550号に記載の窒素化合物アニオンが配位した金（I）化合物、例えば、ビス（1-メチルヒダントイナート）金（I）ナトリウム塩四水和物、を用いることができる。また、米国特許第3,503,749号に記載されている金（I）チオレート化合物、特開平8-69074号、特開平8-69075号、特開平9-269554号に記載の金化合物、米国特許第5620841号、同5912112号、同5620841号、同5939245号、同5912111号に記載の化合物も用いることができる。これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

【0115】また、コロイド状硫化金を用いることも可能であり、その製造方法はリサーチ・ディスクロージャー（Research Disclosure, 37154）、ソリッド ステート イオニクス（Solid State Ionics）第79巻、60~66頁、1995年刊、Compt. Rend. Hebd. Seances Acad. Sci. Sect. B第263巻、1328頁、1966年刊等に記載されている。コロイド状硫化金としてさまざまなサイズのものを用いることができ、粒径50nm以下のものも用いることができる。添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり金原子として $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。本発明においては、金増感を更に他の増感法、例えば硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感等と組み合わせてもよい。

【0116】本発明の感光材料には、従来公知の写真用素材や添加剤を使用できる。例えば、前記支持体としては、透過型支持体や反射型支持体を用いることができる。透過型支持体としては、セルロースナイトレートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透明フィルム、更には2, 6-ナフタレンジカルボン酸（NDC A）とエチレングリコール（EG）とのポリエステルやNDC Aとテレフタル酸とEGとのポリエステル等に磁

性層などの情報記録層を設けたものが好ましく用いられる。反射型支持体としては特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層（ラミネート層）の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

【0117】本発明においてさらに好ましい反射支持体としては、ハロゲン化銀乳剤層を設ける側の紙基体上に微小空孔を有するポリオレフィン層を有しているものが挙げられる。ポリオレフィン層は多層から成っていてもよく、その場合、好ましくはハロゲン化銀乳剤層側のゼラチン層に隣接するポリオレフィン層は微小空孔を有さず（例えばポリプロピレン、ポリエチレン）、紙基体上に近い側に微小空孔を有するポリオレフィン（例えばポリプロピレン、ポリエチレン）から成るものがより好ましい。紙基体および写真構成層の間に位置するこれら多層もしくは一層のポリオレフィン層の密度は0.40~1.0g/m²であることが好ましく、0.50~0.70g/m²がより好ましい。また、紙基体および写真構成層の間に位置するこれら多層もしくは一層のポリオレフィン層の厚さは10~100μmが好ましく、15~70μmがさらに好ましい。また、ポリオレフィン層と紙基体の厚さの比は0.05~0.2が好ましく、0.1~0.15がさらに好ましい。

【0118】また、上記紙基体の写真構成層とは逆側（裏面）にポリオレフィン層を設けることも、反射支持体の剛性を高める点から好ましく、この場合、裏面のポリオレフィン層は、表面が艶消しされたポリエチレンまたはポリプロピレンが好ましく、ポリプロピレンがより好ましい。裏面のポリオレフィン層は、5~50μmが好ましく、10~30μmがより好ましく、さらに密度が0.7~1.1g/m²であることが好ましい。本発明の反射支持体において、紙基体上に設けるポリオレフィン層に関する好ましい態様については、特開平10-333277号、同10-333278号、同11-52513号、同11-65024号、EP0880065号、およびEP0880066号に記載されている例が挙げられる。

【0119】更に前記の耐水性樹脂層中には、蛍光増白剤を含有させるのが好ましい。また、前記蛍光増白剤を分散含有する親水性コロイド層を、別途形成してもよい。前記蛍光増白剤として、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系を用いることができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤が好ましい。使用量は、特に限定されていが、好ましくは1~100mg/m²である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して0.0005~3質量%であり、更に好ましくは0.001~0.5質量%である。

【0120】前記反射型支持体としては、透過型支持体又は上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有す

る親水性コロイド層を塗設したものでもよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性または第2種拡散反射性の金属表面を有する支持体であってもよい。

【0121】また、本発明に係わる感光材料に用いられる支持体としては、ディスプレイ用に白色ポリエスチル系支持体又は白色顔料を含む層がハロゲン化銀乳剤層を有する側の支持体上に設けられた支持体を用いてもよい。更に鮮鋭性を改良するために、アンチハレーション層を支持体のハロゲン化銀乳剤層塗布側又は裏面に塗設するのが好ましい。特に反射光でも透過光でもディスプレイが観賞できるように、支持体の透過濃度を0.35～0.8の範囲に設定するのが好ましい。

【0122】本発明に係わる感光材料には、画像のシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧洲特許EP0,337,490A2号の第27～76頁に記載の、処理により脱色可能な染料（なかでもオキソノール系染料）を感光材料の680nmに於ける光学反射濃度が0.70以上になるように添加したり、支持体の耐水性樹脂層中に2～4価のアルコール類（例えばトリメチロールエタン）等で表面処理された酸化チタンを12質量%以上（より好ましくは14質量%以上）含有させるのが好ましい。

【0123】本発明に係わる感光材料には、イラジエーションやハレーションを防止したり、セーフライト安全性等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧洲特許EP0337490A2号明細書の第27～76頁に記載の、処理により脱色可能な染料（中でもオキソノール染料、シアニン染料）を添加することが好ましい。さらに、欧洲特許EP0819977号明細書に記載の染料も本発明に好ましく添加される。これらの水溶性染料の中には使用量を増やすと色分離やセーフライト安全性を悪化するものもある。色分離を悪化させないで使用できる染料としては、特開平5-127324号、同5-127325号、同5-216185号に記載された水溶性染料が好ましい。

【0124】本発明においては、水溶性染料の代わり、あるいは水溶性染料と併用しての処理で脱色可能な着色層が用いられる。用いられる処理で脱色可能な着色層は、ハロゲン化銀乳剤を含有する層に直かに接してもよく、ゼラチンやハイドロキノンなどの処理混色防止剤を含む中間層を介して接するように配置されていてもよい。この着色層は、着色された色と同種の原色に発色する乳剤層の下層（支持体側）に設置されることが好ましい。各原色毎に対応する着色層を全て個々に設置することも、このうちに一部のみを任意に選んで設置することも可能である。また複数の原色域に対応する着色を行った着色層を設置することも可能である。着色層の光学反射濃度は、露光に使用する波長域（通常のプリンター露光においては400nm～700nmの可視光領域、走査露光の場合には使用する走査露光光源の波長）において最も光学濃度の高い波長における光学濃度値が0.2以上3.0以下であることが好ましい。さらに好ましくは0.5以上2.5以下、特に0.8以上2.0以下が好ましい。

【0125】前記着色層を形成するためには、従来公知の方法が適用できる。例えば、特開平2-282244号3頁右上欄から8頁に記載された染料や、特開平3-7931号3頁右上欄から11頁左下欄に記載された染料のように固体微粒子分散体の状態で親水性コロイド層に含有させる方法、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法、色素をハロゲン化銀等の微粒子に吸着させて層中に固定する方法、特開平1-239544号に記載されているようなコロイド銀を使用する方法などである。色素の微粉末を固体状で分散する方法としては、例えば、少なくともpH6以下では実質的に水不溶性であるが、少なくともpH8以上では実質的に水溶性である微粉末染料を含有させる方法が特開平2-308244号の第4～13頁に記載されている。また、例えば、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法としては、特開平2-84637号の第18～26頁に記載されている。光吸収剤としてのコロイド銀の調製法については米国特許第2,688,601号、同3,459,563号に示されている。これらの方法のなかで微粉末染料を含有させる方法、コロイド銀を使用する方法などが好ましい。

【0126】本発明の感光材料は、カラーネガフィルム、カラーポジフィルム、カラー反転フィルム、カラー反転印画紙、カラー印画紙等に用いられるが、中でもカラー印画紙として用いるのが好ましい。カラー印画紙は、イエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層およびシアン発色性ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも1層ずつ有してなることが好ましく、一般には、これらのハロゲン化銀乳剤層は支持体から近い順にイエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層、シアン発色性ハロゲン化銀乳剤層である。しかしながら、これとは異なった層構成を取っても構わない。イエローカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層は支持体上のいずれの位置に配置されてもかまわないが、該イエローカプラー含有層にハロゲン化銀平板粒子を含有する場合は、マゼンタカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層またはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層よりも支持体から離れた位置に塗設されていることが好ましい。また、発色現像促進、脱銀促進、増感色素による残色の低減の観点からは、イエローカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層より、支持体から最も離れた位置に塗設されていることが好ましい。更に、B1i x退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層の中央の層が好ましく、光退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロ

50

ゲン化銀乳剤層は最下層が好ましい。また、イエロー、マゼンタおよびシアンのそれぞれの発色性層は2層または3層からなってもよい。例えば、特開平4-7505号、同9-114035号、同10-246940号、米国特許第5,576,159号等に記載のように、ハロゲン化銀乳剤を含有しないカブラー層をハロゲン化銀乳剤層に隣接して設け、発色層とすることも好ましい。

【0127】本発明において適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材（添加剤など）および写真構成層（層配置など）、並びにこの感光材料を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、特開昭62-215272号、特開平2-33144号、欧州特許EP0,355,660A2号に記載されているもの、特に欧州特許EP0,355,660A2号に記載されているものが好ましく用いられる。更には、特開平5-34889号、同4-359249号、同4-313753号、同4-270344号、同5-66527号、同4

-34548号、同4-145433号、同2-854号、同1-158431号、同2-90145号、同3-194539号、同2-93641号、欧州特許公開第0520457A2号等に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料やその処理方法も好ましい。

【0128】特に、本発明においては、前記の反射型支持体やハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドープされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤またはカブリ防止剤、化学増感法（増感剤）、分光増感法（分光増感剤）、シアン、マゼンタ、イエロー、カブラーおよびその乳化分散法、色像保存性改良剤（ステイン防止剤や褪色防止剤）、染料（着色層）、ゼラチン種、感光材料の層構成や感光材料の被膜pHなどについては、下記表に示す特許の各箇所に記載のものが特に好ましく適用できる。

【0129】

【表1】

要素	特開平7-104446号	特開平7-77775号	特開平7-301895号
反射型支持体	第7欄12行目～12欄19行目	第35欄43行目～44欄1行目	第5欄40行目～9欄28行目
ハロゲン化銀乳剤	第72欄28行目～74欄18行目	第44欄38行目～46欄29行目	第77欄48行目～80欄28行目
異種金属イオン種	第74欄19行目～同欄44行目	第46欄30行目～47欄5行目	第80欄29行目～81欄6行目
保存安定剤またはカブリ防止剤	第75欄9行目～同欄18行目	第47欄20行目～同欄29行目	第18欄11行目～31欄37行目 (特にカルボヘテロ環化合物)
化学増感法（化学増感剤）	第74欄45行目～75欄6行目	第47欄7行目～同欄17行目	第81欄9行目～同欄17行目
分光増感法（分光増感剤）	第75欄19行目～76欄45行目	第47欄30行目～49欄6行目	第81欄21行目～82欄48行目
シアンカブラー	第12欄20行目～39欄49行目	第62欄50行目～第63欄16行目	第88欄49行目～89欄16行目
イエロー、カブラー	第87欄40行目～88欄3行目	第63欄17行目～同欄30行目	第89欄17行目～同欄30行目
マゼンタカブラー	第88欄4行目～同欄18行目	第63欄3行目～64欄11行目	第31欄34行目～77欄44行目と第88欄32行目～同欄48行目
カブラーの乳化分散法	第71欄3行目～72欄11行目	第61欄38行目～同欄49行目	第87欄35行目～同欄48行目

【0130】

【表2】

要素	特開平7-104448号	特開平7-77775号	特開平7-301895号
色像保存性改良剤 (ステイン防止剤)	第39欄50行目～ 70欄9行目	第61欄50行目～ 62欄49行目	第87欄49行目～ 88欄48行目
褪色防止剤	第70欄10行目～ 71欄2行目		
染料(着色剤)	第77欄42行目～ 78欄41行目	第7欄14行目～ 19欄42行目と 第50欄3行目～ 51欄14行目	第9欄27行目～ 18欄10行目
ゼラチン種	第78欄42行目～ 同欄48行目	第51欄15行目～ 同欄20行目	第83欄13行目～ 同欄19行目
感材の層構成	第39欄11行目～ 同欄26行目	第44欄2行目～ 同欄35行目	第31欄38行目～ 32欄33行目
感材の被膜pH	第72欄12行目～ 同欄28行目		
走査露光	第76欄6行目～ 77欄41行目	第49欄7行目～ 50欄2行目	第82欄49行目～ 83欄12行目
現像液中の保恒剤	第88欄19行目～ 89欄22行目		

【0131】本発明において用いられるシアノ、マゼンタおよびイエローカプラーとしては、その他、特開昭62-215272号の第91頁右上欄4行目～121頁左上欄6行目、特開平2-33144号の第3頁右上欄14行目～18頁左上欄末行目と第30頁右上欄6行目～35頁右下欄11行目やEP03555, 660A2号の第4頁15行目～27行目、5頁30行目～28頁末行目、45頁29行目～31行目、47頁23行目～63頁50行目に記載のカプラーも有用である。また、本発明はWO-98/33760の一般式(II)および(III)、特開平10-221825号の一般式(D)で表される化合物を添加してもよく、好ましい。

【0132】以下に更に具体的に説明する。本発明に使用可能なシアノカプラーとしては、ピロロトリアゾール系カプラーが好ましく用いられ、特開平5-313324号の一般式(I)又は(II)で表されるカプラー及び特開平6-347960号の一般式(I)で表されるカプラー並びにこれらの特許に記載されている例示カプラーが特に好ましい。また、フェノール系、ナフトール系のシアノカプラーも好ましく、例えば、特開平10-333297号に記載の一般式(ADF)で表されるシアノカプラーが好ましい。上記以外のシアノカプラーとしては、欧州特許EP0488248号明細書及びEP0491197A1号明細書に記載のピロロアゾール型シアノカプラー、米国特許第5,888,716号に記載の2,5-ジアシルアミノフェノールカプラー、米国特許第4,873,183号、同第4,916,051号に記載の6位に電子吸引性基、水素結合基を有するピラゾロアゾール型シアノカプラー、特に、特開平8-171185号、同8-311360号、同8-339060号に記載の6位にカルバモイル基を有するピラゾロアゾール型シアノカプラーも好ましい。

【0133】また、特開平2-33144号公報に記載のジフェニルイミダゾール系シアノカプラーの他に、欧州特許EP0333185A2号明細書に記載の3-ヒ

ドロキシピリジン系シアノカプラー（なかでも具体例として列挙されたカプラー(42)の4当量カプラーに塩素離脱基をもたせて2当量化したものや、カプラー(6)や(9)が特に好ましい）や特開昭64-32260号公報に記載された環状活性メチレン系シアノカプラー（なかでも具体例として列挙されたカプラー例3、8、34が特に好ましい）、欧州特許EP0456226A1号明細書に記載のピロロピラゾール型シアノカプラー、欧州特許EP0484909号に記載のピロロイミダゾール型シアノカプラーを使用することもできる。

【0134】なお、これらのシアノカプラーのうち、特開平11-282138号に記載の一般式(I)で表されるピロロアゾール系シアノカプラーが特に好ましく、該特許の段落番号0012～0059の記載は例示シアノカプラー(1)～(47)を含め、本願にそのまま適用され、本願の明細書の一部として好ましく取り込まれる。

【0135】本発明に用いられるマゼンタカプラーとしては、前記の表の公知文献に記載されたような5-ピラゾロン系マゼンタカプラーやピラゾロアゾール系マゼンタカプラーが用いられるが、中でも色相や画像安定性、発色性等の点で特開昭61-65245号に記載されたような2級又は3級アルキル基がピラゾロトリアゾール環の2、3又は6位に直結したピラゾロトリアゾールカプラー、特開昭61-65246号に記載されたような分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカプラー、特開昭61-147254号に記載されたようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基を持つピラゾロアゾールカプラーや欧州特許第226,849A号や同第294,785A号に記載されたような6位にアルコキシ基やアリールオキシ基をもつピラゾロアゾールカプラーの使用が好ましい。特に、マゼンタカプラーとしては特開平8-122984号に記載の一般式(M-I)で表されるピラゾロアゾールカプラーが好ましく、該特許の段落番号0009～0026はそのまま

本願に適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる。これに加えて、欧州特許第854384号、同第884640号に記載の3位と6位の両方に立体障害基を有するピラゾロアゾールカプラーも好ましく用いられる。

【0136】また、イエローカプラーとしては、前記表中に記載の化合物の他に、欧州特許EP0447969A1号明細書に記載のアシル基に3～5員の環状構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラー、欧州特許EP0482552A1号明細書に記載の環状構造を有するマロンジアニリド型イエローカプラー、欧州公開特許第953870A1号、同第953871A1号、同第953872A1号、同第953873A1号、同第953874A1号、同第953875A1号等に記載のビロール-2または3-イルもしくはインドール-2または3-イルカルボニル酢酸アニリド系カプラー、米国特許第5,118,599号明細書に記載されたジオキサン構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラーが好ましく用いられる。その中でも、アシル基が1-アルキルシクロプロパン-1-カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカプラー、アニリドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエローカプラーの使用が特に好ましい。これらのカプラーは、単独あるいは併用することができる。

【0137】本発明に使用するカプラーは、前出表中記載の高沸点有機溶媒の存在下で（または不存在下で）ローダブルラテックスポリマー（例えば米国特許第4,203,716号）に含浸させて、または水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーとともに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させることができ。好ましく用いることのできる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第4,857,449号明細書の第7欄～15欄及び国際公開WO88/00723号明細書の第12頁～30頁に記載の単独重合体または共重合体が挙げられる。より好ましくはメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマー、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定性等の上で好ましい。

【0138】本発明においては公知の混色防止剤を用いることができるが、その中でも以下に挙げる特許に記載のものが好ましい。例えば、特開平5-333501号に記載の高分子量のレドックス化合物、WO98/33760号、米国特許第4,923,787号等に記載のフェニドンやヒドラジン系化合物、特開平5-249637号、特開平10-282615号および獨国特許第19629142A1号等に記載のホワイトカプラーを用いることができる。また、特に現像液のpHを上げ、現像の迅速化を行う場合には獨国特許第19618786A1号、欧州特許第839623A1号、欧州特許第842975A1号、獨国特許19806846A1号および仏国特許第2760460A1号等に記載のレド

ックス化合物を用いることも好ましい。

【0139】本発明においては紫外線吸収剤としてモル吸光係数の高いトリアジン骨核を有する化合物を用いることが好ましく、例えば、以下の特許に記載の化合物を用いることができる。これらは感光性層及び/又は非感光性層に好ましく添加される。特開昭46-3335号、同55-152776号、特開平5-197074号、同5-232630号、同5-307232号、同6-211813号、同8-53427号、同8-234364号、同8-239368号、同9-31067号、同10-115898号、同10-147577号、同10-182621号、獨国特許第19739797A号、欧州特許第711804A号および特表平8-501291号等に記載されている化合物である。

【0140】本発明に係わる感光材料に用いることのできる結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いることが有利であるが、それ以外の親水性コロイドを単独あるいはゼラチンとともに用いることができる。好ましいゼラチンとしては、鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは5ppm以下、更に好ましくは3ppm以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは20mg/m²以下、更に好ましくは10mg/m²以下、最も好ましくは5mg/m²以下である。

【0141】本発明においては、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の黴や細菌を防ぐために、特開昭63-271247号公報に記載のような防菌・防黴剤を添加するのが好ましい。

【0142】さらに、感光材料の被膜pHは4.0～7.0が好ましく、より好ましくは4.0～6.5である。

【0143】本発明においては、感光材料の塗布安定性向上、静電気発生防止、帯電量調節等の点から界面活性剤を感光材料に添加することができる。界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤があり、例えば特開平5-333492号に記載のものが挙げられる。本発明に用いる界面活性剤としてはフッ素原子含有の界面活性剤が好ましい。特に、フッ素原子含有界面活性剤を好ましく用いることができる。前記フッ素原子含有界面活性剤は単独で用いても、従来公知の他の界面活性剤と併用してもかまわないと、好ましくは従来公知の他の界面活性剤との併用である。これらの界面活性剤の感光材料への添加量は特に限定されるものではないが、一般的には $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ である。

【0144】本発明の感光材料は、画像情報に基づいて露光された後、現像処理を施されることによって画像を形成することができる。本発明の感光材料は、例えば、

通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線（C R T）を用いた走査露光方式にも適している。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便かつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。前記画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えは赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種、あるいは2種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。

【0145】本発明の感光材料の露光には、複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する陰極性管を用いて、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させて露光してもよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法（面順次露光）を採用してもよく、一般的には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

【0146】本発明の感光材料の露光には、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合せた第二高調波発光光源（S H G）等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式が好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合せた第二高調波発光光源（S H G）を使用することができる。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

【0147】このような走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光用光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合せて得られるS H G光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。

【0148】このような走査露光における露光時間は、画素密度を400 dpiとした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、1画素当りの露光時間が、 10^{-4} 秒以下であるのが好ましく、 10^{-6} 秒以下であるのが更に好ましい。

【0149】本発明に適用できる好ましい走査露光方式

については、前記の表に掲示した特許に詳しく述べてある。

【0150】本発明の感光材料をプリンター露光する際、米国特許第4,880,726号に記載のバンドストップフィルターを用いることが好ましい。これによつて光混色が取り除かれ、色再現性が著しく向上する。また、本発明の感光材料には、欧州特許E P 0 789270 A1や同E P 0 789480 A1号に記載のように、画像情報を付与する前に、予め、黄色のマイクロドットパターンを前露光し、複写規制を施しても構わない。

【0151】本発明の感光材料の処理には、特開平2-207250号の第26頁右下欄1行目～34頁右上欄9行目、及び特開平4-97355号の第5頁左上欄17行目～18頁右下欄20行目に記載の処理素材や処理方法が好ましく適用できる。また、この現像液に使用する保恒剤としては、前記の表に掲示した特許に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0152】本発明の感光材料には、露光後、迅速現像処理を行うこともできる。迅速現像処理を行う場合は、発色現像時間は好ましくは60秒以下、更に好ましくは50秒以下6秒以上、より好ましくは30秒以下6秒以下6秒以上である。同様に、漂白定着時間は好ましくは60秒以下、更に好ましくは50秒以下6秒以上、より好ましくは30秒以下6秒以上である。また、水洗又は安定化時間は、好ましくは150秒以下、更に好ましくは130秒以下6秒以上である。尚、発色現像時間とは、感光材料が発色現像液中に入つてから次の処理工程の漂白定着液に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には、感光材料が発色現像液中に浸漬されている時間（いわゆる液中時間）と、感光材料が発色現像液を離れ、次の処理工程の漂白定着浴に向かって空気中を搬送されている時間（いわゆる空中時間）との両者の合計を発色現像時間という。同様に、漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着液中に入つてから次の水洗又は安定化浴に入るまでの時間をいう。また、水洗又は安定化時間とは、感光材料が水洗又は安定化液中に入つてから乾燥工程に向かって液中にある時間（いわゆる液中時間）をいう。

【0153】本発明の感光材料を露光後、現像する方法としては、従来のアルカリ剤と現像主薬を含む現像液で現像する方法、現像主薬を感光材料に内蔵し、現像主薬を含まないアルカリ液などのアクチベーター液で現像する方法などの湿式方式のほか、処理液を用いない熱現像方式などを用いることができる。特に、アクチベーター方法は、現像主薬を処理液に含まないため、処理液の管理や取扱いが容易であり、また廃液処理時の負荷が少なく環境保全上の点からも好ましい方法である。前記アクチベーター方法において、感光材料中に内蔵される現像主薬またはその前駆体としては、例えば、特開平8-234388号、同9-152686号、同9-1526

93号、同9-211814号、同9-160193号に記載されたヒドラジン型化合物が好ましい。

【0154】また、感光材料の塗布銀量を低減し、過酸化水素を用いた画像增幅処理（補力処理）する現像方法も好ましく用いられる。特に、この方法をアクチベーター方法に用いることは好ましい。具体的には、特開平8-297354号、同9-152695号に記載された過酸化水素を含むアクチベーター液を用いた画像形成方法が好ましく用いられる。前記アクチベーター方法において、アクチベーター液で処理後、通常脱銀処理されるが、低銀量の感光材料を用いた画像增幅処理方法では、脱銀処理を省略し、水洗または安定化処理といった簡単な方法を行うことができる。また、感光材料から画像情報をスキャナー等で読み取る方式では、撮影用感光材料などの様に高銀量の感光材料を用いた場合でも、脱銀処理を不要とする処理形態を採用することができる。

【0155】本発明で用いられるアクチベーター液、脱銀液（漂白／定着液）、水洗および安定化液の処理素材や処理方法は公知のものを用いることができる。好ましくは、リサーチ・ディスクロージャー-Item 36544（1994年9月）第536頁～第541頁、特開平8-234388号に記載されたものを用いることができる。

【0156】本発明の感光材料は、以下の公知資料に記載の露光、現像システムと組み合わせることで好ましく用いることができる。

- ・特開平10-333253号に記載の自動プリント並びに現像システム
- ・特開2000-10206号に記載の感光材料搬送装置
- ・特開平11-215312号に記載の画像読み取り装置を含む記録システム
- ・特開平11-88619号並びに特開平10-202950号に記載のカラー画像記録方式からなる露光システム
- ・特開平10-210206号に記載の遠隔診断方式を含むデジタルフォトプリントシステム
- ・特願平10-159187号に記載の画像記録装置を含むフォトプリントシステム

【0157】

【実施例】以下に、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0158】<実施例1>

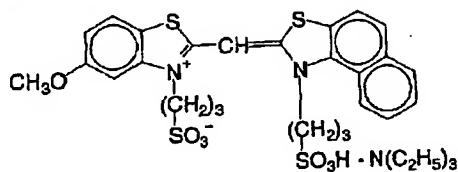
（乳剤A-1の調製）立方体の平均粒子サイズ0.70μmの大サイズ乳剤A1と0.50μmの小サイズ乳剤A2との1:1混合物（銀モル比）を調製し、乳剤A-1とした。乳剤A1およびA2の粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.09と0.11であった。各サイズ乳剤とも臭化銀0.5mol%を、塩化銀を基盤とする

粒子表面の一部に局在含有させた。臭化銀局在相中にはヘキサクロロイリジウム（IV）酸カリウムを含有させた。この粒子の最表層からの体積で10%に相当する部位には、全ハロゲンに対して0.1mol%のヨウ素イオンを存在させ、全銀モル量に対して 1×10^{-5} molのK₄Ru(CN)₆、全銀モル量に対して 1×10^{-6} モルの黄血塩、全銀モル量に対して 1×10^{-6} molのK₂I₂CrCl₅(H₂O)をドープした。この乳剤における塩化銀含有率は99.4mol%、ヨウ化銀含有率は0.1mol%、臭化銀含有率は0.5mol%であった。この乳剤には下記の青感性増感色素AおよびBを銀1モルあたり乳剤A1に対してそれぞれ 3.2×10^{-4} モル、乳剤A2に対してそれぞれ 4.4×10^{-4} モル添加し分光増感を施し、化学増感はチオ硫酸ナトリウム五水和物と塩化金酸とにより最適に行われた。

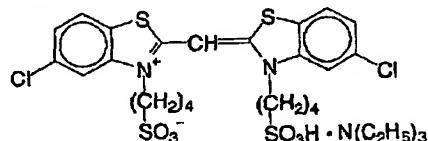
【0159】

【化32】

（増感色素A）



（増感色素B）



【0160】（乳剤Bの調製）立方体の、平均粒子サイズ0.45μmの大サイズ乳剤B1と0.35μmの小サイズ乳剤B2との1:3混合物（銀モル比）を調製した。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.10と0.08であった。各サイズ乳剤ともヨウ化銀0.1モル%を粒子表面近傍に含有し、臭化銀0.4モル%を粒子表面に局在含有させた。臭化銀局在相中にはヘキサクロロイリジウム（IV）酸カリウムを含有させた。また乳剤A-1と同様にK₄Ru(CN)₆、黄血塩、K₂I₂CrCl₅(H₂O)をドープした。この乳剤には後述する増感色素で分光増感を施し、化学増感はチオ硫酸ナトリウム五水和物と塩化金酸とにより最適に行われた。

【0161】（乳剤Cの調製）立方体の、平均粒子サイズ0.40μmの大サイズ乳剤C1と0.30μmの小サイズ乳剤C2との1:1混合物（銀モル比）を調製した。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.09と0.11であった。各サイズ乳剤ともヨウ化銀0.1モル%を粒子表面近傍に含有し、臭化銀0.8モル%を粒子表面に局在含有させた。臭化銀局在相中にはヘキサクロロイリジウム（IV）酸カリウムを含有させた。また

乳剤A-1と同様にK4Ru(CN)6、黄血塩、K2IrCl5(H2O)をドープした。この乳剤には後述する増感色素で分光増感を施し、化学増感はチオ硫酸ナトリウム五水和物と塩化金酸とにより最適に行われた。

【0162】紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆してなる支持体の表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、さらに第一層～第七層の写真構成層を順次塗設して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料の試料(101)を作製した。各写真構成層用の塗布液は、以下のようにして調製した。

【0163】(第一層塗布液の調製)イエローカプラー(E x Y)57g、色像安定剤(Cpd-1)7g、色像安定剤(Cpd-2)4g、色像安定剤(Cpd-3)7g、色像安定剤(Cpd-8)2gを溶媒(Solv-1)21g及び酢酸エチル80mlに溶解し、この液を4gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む23.5質量%ゼラチン水溶液220g中に高速攪拌乳化機(ディゾルバー)で乳化分散し、水を加えて900gの乳化分散物Aを調製した。一方、前記乳化分散物Aと乳剤A-1とを混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

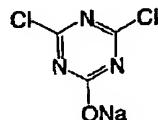
【0164】(第二層～第七層塗布液の調整)第二層～第七層塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシー-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩(H-1)、

(H-2)、(H-3)を用いた。また、各層にAb-1、Ab-2、Ab-3、及びAb-4をそれぞれ全量が15.0mg/m2、60.0mg/m2、5.0mg/m2及び10.0mg/m2となるようにそれぞれ添加した。

【0165】

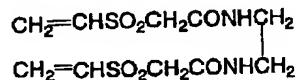
【化33】

(H-1) 硬膜剤

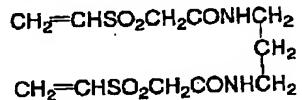


(ゼラチン当り 1.4質量%使用)

(H-2) 硬膜剤



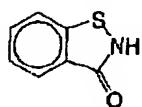
(H-3) 硬膜剤



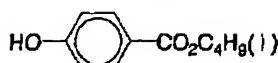
【0166】

【化34】

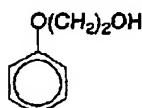
(Ab-1) 防腐剤



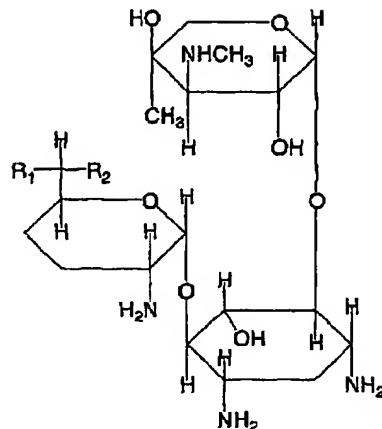
(Ab-2) 防腐剤



(Ab-3) 防腐剤



(Ab-4) 防腐剤



	R ₁	R ₂
a	—CH ₃	—NHCH ₃
b	—CH ₃	—NH ₂
c	—H	—NH ₂
d	—H	—NHCH ₃

a, b, c, dの1:1:1:1混合物(モル比)

【0167】緑及び赤感性乳剤層の塩臭化銀乳剤には、以下分光増感色素をそれぞれ用いた。

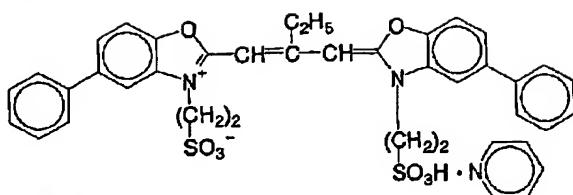
【0168】(緑感性乳剤層) 下記増感色素Dをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 3.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 3.6×10^{-4} モル、また、下記増感色素Eをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-5} モル、小サイズ

30 乳剤に対しては 7.0×10^{-5} モル、また、下記増感色素Fをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 2.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 2.8×10^{-4} モル添加した。

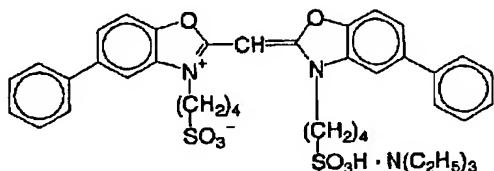
【0169】

【化35】

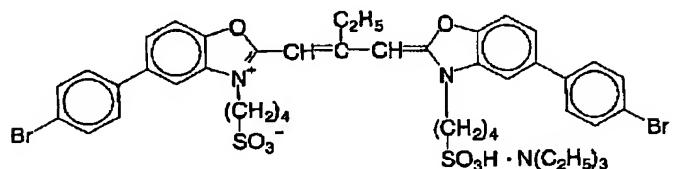
(増感色素D)



(増感色素E)



(増感色素F)



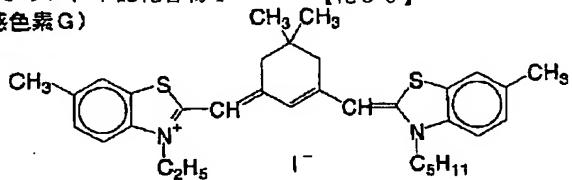
【0170】(赤感性乳剤層) 下記増感色素GおよびHをそれぞれ、ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては 8.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 10.7×10^{-5} モル添加した。さらに、下記化合物I

を赤感性乳剤層にハロゲン化銀1モル当たり 3.0×10^{-3} モル添加した。

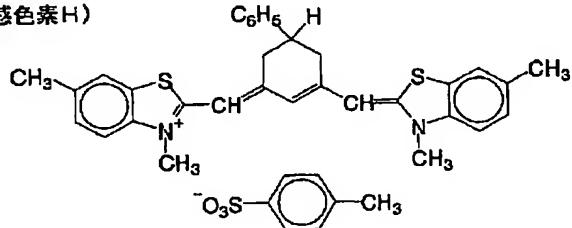
【0171】

【化36】

(増感色素G)



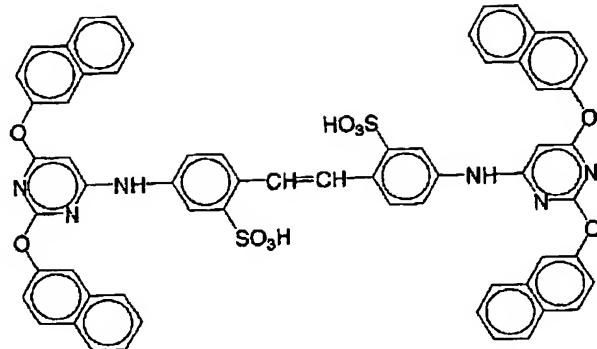
(増感色素H)



【0172】

【化37】

(化合物I)



【0173】また、緑感性乳剤層および赤感性乳剤層に對し、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカブトテトラゾールを、それぞれハロゲン化銀1モル当たり $3, 3 \times 10^{-4}$ モル、 $1, 0 \times 10^{-3}$ モルおよび $5, 9 \times 10^{-4}$ モル添加した。さらに、第二層、第四層、第六層および第七層にも、それぞれ $0, 2 \text{ mg/m}^2$ 、 $0, 2 \text{ mg/m}^2$ 、 $0, 6 \text{ mg/m}^2$ 、 $0, 1 \text{ mg/m}^2$ となるように添加した。また、青感性乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンを、それぞれハロゲン化銀1モル当たり、 1×10^{-4} モル、 2×10^{-4} モル添

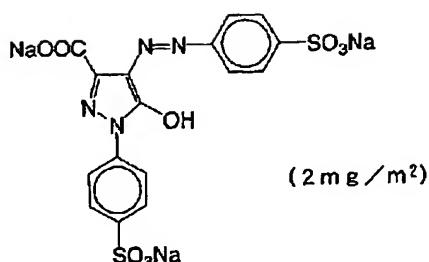
20

加した。また、赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス(質量比1:1、平均分子量200000~400000)を $0, 05 \text{ g/m}^2$ を添加した。また第二層、第四層および第六層にカテコール-3, 5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ 6 mg/m^2 、 6 mg/m^2 、 18 mg/m^2 となるように添加した。また、イラジエーション防止のために、以下の染料(カッコ内は塗布量を表す)を添加した。

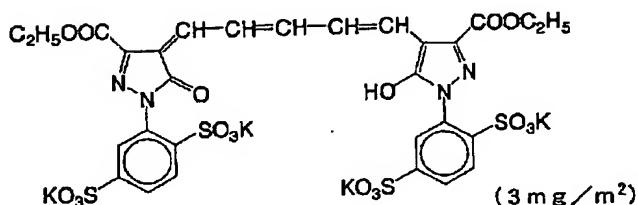
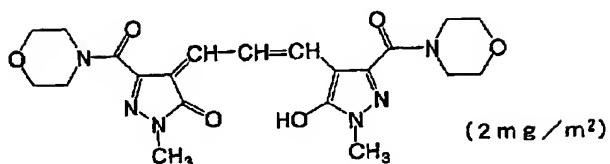
【0174】

【化38】

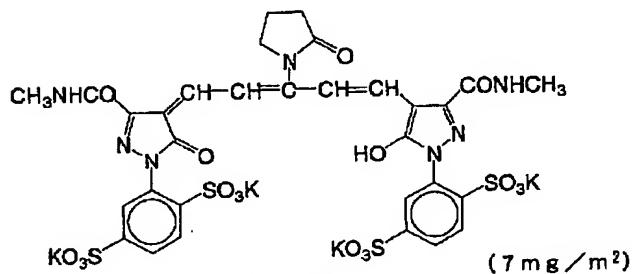
77



78



30



【0175】(層構成) 以下に、試料(101)の各層の構成を示す。数字は塗布量(g/m²)を表す。ハロ

ゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

[第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料(TiO₂; 含有率1.6質量%、ZnO; 含有率4質量%)と蛍光増白剤(4,4'-ビス(5-メチルベンゾオキサゾリル)スチルベン。含有率0.03質量%)、青味染料(群青)を含む]

第一層(青感性乳剤層)

乳剤A-1	0.24
ゼラチン	1.25
イエローカブラー(Ex Y)	0.57
色像安定剤(Cpd-1)	0.07
色像安定剤(Cpd-2)	0.04
色像安定剤(Cpd-3)	0.07
色像安定剤(Cpd-8)	0.02
溶媒(Solv-1)	0.21

【0176】

第二層(混色防止層)

ゼラチン	0.99
混色防止剤(Cpd-4)	0.09

79

色像安定剤 (C p d - 5)	0. 018
色像安定剤 (C p d - 6)	0. 13
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 01
溶媒 (S o l v - 1)	0. 06
溶媒 (S o l v - 2)	0. 22

【0177】

第三層 (緑感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤B (前述の乳剤B)	0. 14
ゼラチン	1. 36
マゼンタカブラー (E x M)	0. 15
紫外線吸収剤 (U V - A)	0. 14
色像安定剤 (C p d - 2)	0. 02
混色防止剤 (C p d - 4)	0. 002
色像安定剤 (C p d - 6)	0. 09
色像安定剤 (C p d - 8)	0. 02
色像安定剤 (C p d - 9)	0. 03
色像安定剤 (C p d - 1 0)	0. 01
色像安定剤 (C p d - 1 1)	0. 0001
溶媒 (S o l v - 3)	0. 11
溶媒 (S o l v - 4)	0. 22
溶媒 (S o l v - 5)	0. 20

【0178】

第四層 (混色防止層)

ゼラチン	0. 71
混色防止剤 (C p d - 4)	0. 06
色像安定剤 (C p d - 5)	0. 013
色像安定剤 (C p d - 6)	0. 10
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 007
溶媒 (S o l v - 1)	0. 04
溶媒 (S o l v - 2)	0. 16

【0179】

第五層 (赤感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤C (前述の乳剤C)	0. 12
ゼラチン	1. 11
シアノカブラー (E x C - 2)	0. 13
シアノカブラー (E x C - 3)	0. 03
色像安定剤 (C p d - 1)	0. 05
色像安定剤 (C p d - 6)	0. 06
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 02
色像安定剤 (C p d - 9)	0. 04
色像安定剤 (C p d - 1 0)	0. 01
色像安定剤 (C p d - 1 4)	0. 01
色像安定剤 (C p d - 1 5)	0. 12
色像安定剤 (C p d - 1 6)	0. 03
色像安定剤 (C p d - 1 7)	0. 09
色像安定剤 (C p d - 1 8)	0. 07
溶媒 (S o l v - 5)	0. 15
溶媒 (S o l v - 8)	0. 05

【0180】

第六層 (紫外線吸収層)

81

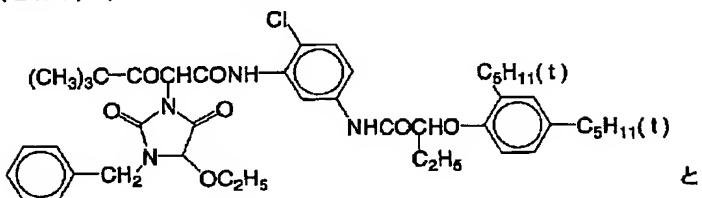
82

ゼラチン	0. 4 6
紫外線吸収剤 (UV-B)	0. 4 5
化合物 (S 1-4)	0. 0 0 1 5
溶媒 (Solv-7)	0. 2 5
第七層 (保護層)	
ゼラチン	1. 0 0
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度 17%)	0. 0 4
流動パラフィン	0. 0 2
界面活性剤 (Cpd-13)	0. 0 1

[0181]

[11.3.9]

(E × Y) イエローカラー



[0182]

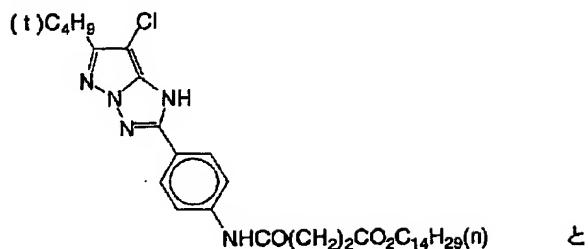
【化 4 0】

30

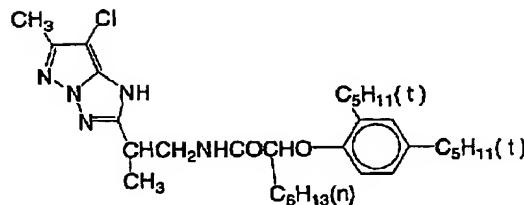
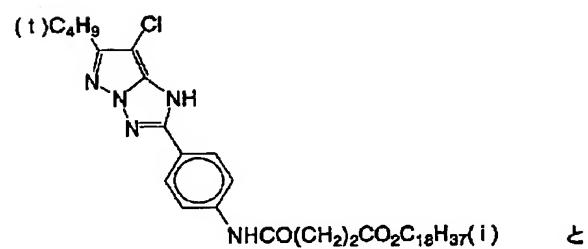
40

83

(E × M) マゼンタカブラー



84



の 40 : 40 : 20 混合物 (モル比)

【0183】

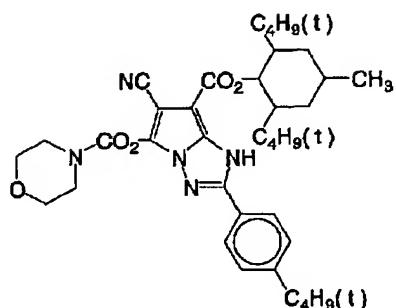
【化41】

30

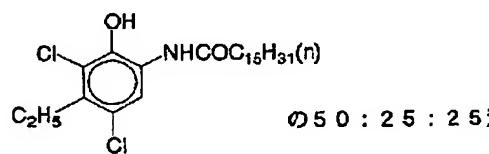
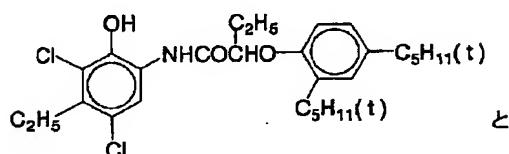
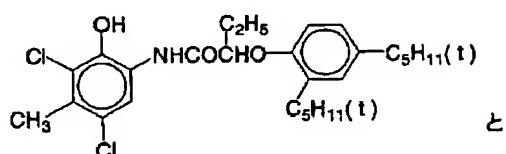
40

50

(ExC-2) シアンカブラー



(E × C - 3) シアンカブラー

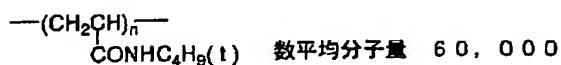


の50:25:25混合物(モル比)

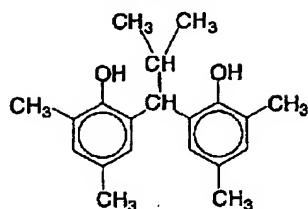
[0 1 8 4]

30 【化 4 2】

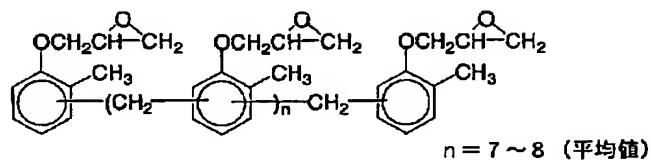
(C p d - 1) 色像安定剤



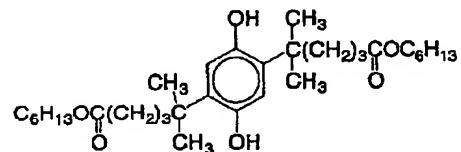
(C p d - 2) 色像安定剤



(C p d - 3) 色像安定剤



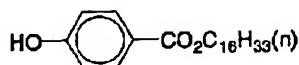
(C p d - 4) 混色防止剤



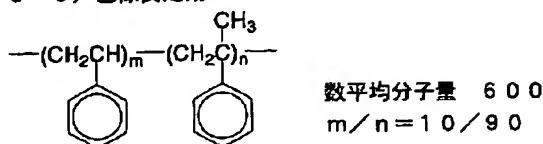
【0185】

【化43】

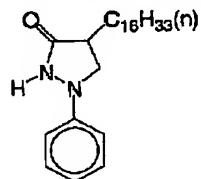
(Cpd-5) 色像安定剤



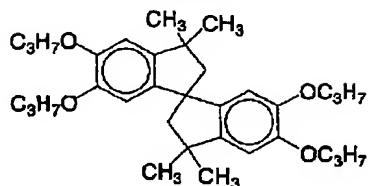
(Cpd-6) 色像安定剤



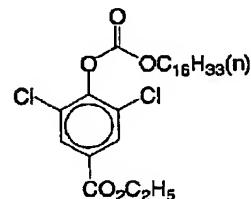
(Cpd-7) 色像安定剤



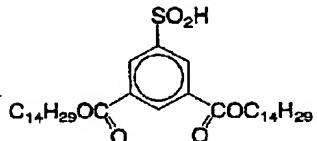
(Cpd-8) 色像安定剤



(Cpd-9) 色像安定剤



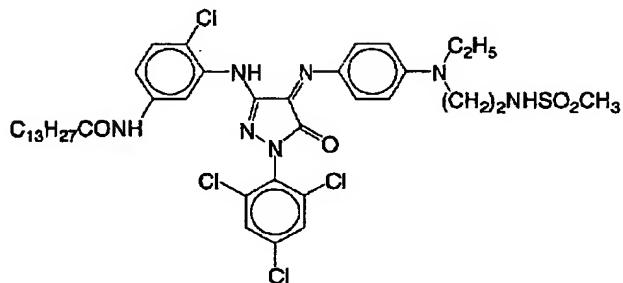
(Cpd-10) 色像安定剤



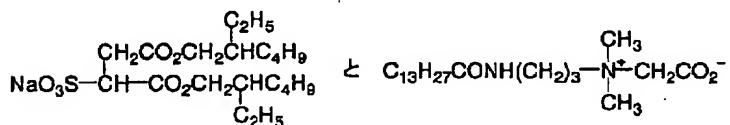
【0186】

(Cpd-11)

30 【化44】



(Cpd-13) 界面活性剤



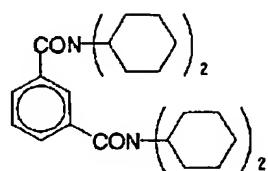
の7:3混合物(モル比)

【0187】

50 【化45】

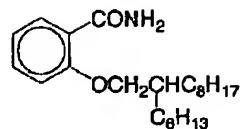
91

(C p d - 1 4)

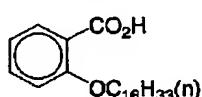


92

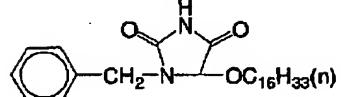
(C p d - 1 5)



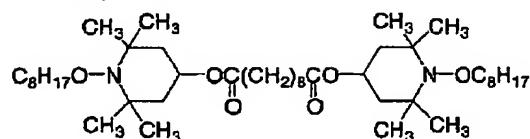
(C p d - 1 6)



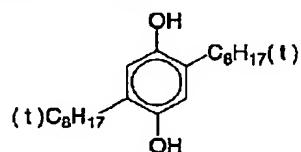
(C p d - 1 7)



(C p d - 1 8)



(C p d - 1 9) 混色防止剤



【0188】

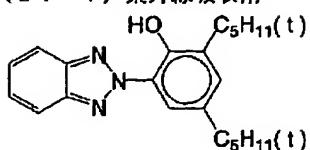
【化46】

30

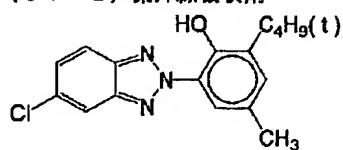
40

50

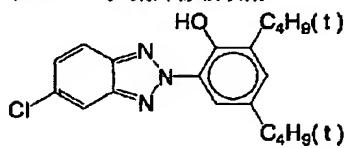
(UV-1) 紫外線吸収剤



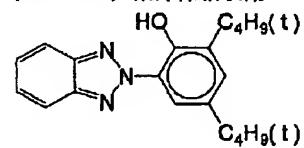
(UV-2) 紫外線吸収剤



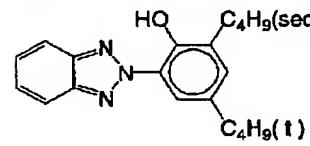
(UV-3) 紫外線吸収剤



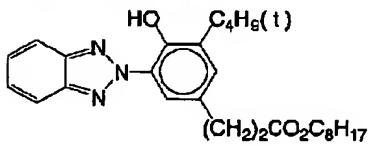
(UV-4) 紫外線吸収剤



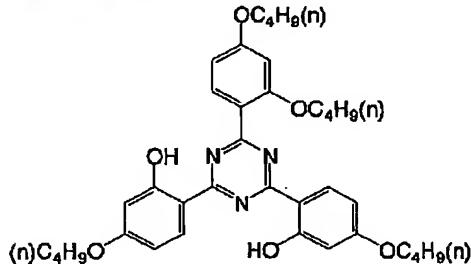
(UV-5) 紫外線吸収剤



(UV-6) 紫外線吸収剤



(UV-7) 紫外線吸収剤



UV-A : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4=4/2/2/3 の混合物 (質量比)

UV-B : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4/UV-5/UV-6=9/3/3/4/5/3 の混合物 (質量比)

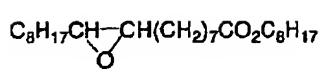
UV-C : UV-2/UV-3/UV-6/UV-7=1/1/1/2 の混合物 (質量比)

【0189】

【化47】

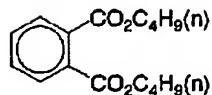
95

(S o I v - 1)

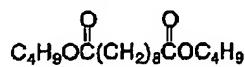


96

(S o I v - 2)



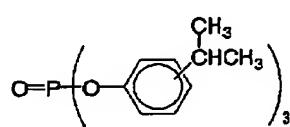
(S o I v - 3)



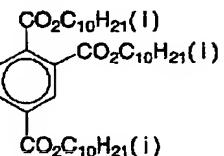
(S o I v - 4)



(S o I v - 5)



(S o I v - 7)



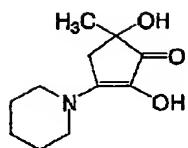
(S o I v - 8)



【0190】

【化48】

(S 1 - 4)



【0191】表3に従って、試料(101)の第一層の

乳剤A-1のヨウ化銀含率、臭化銀含率およびプロム存在位置、並びに、一般式(I)で表される化合物(吸着型還元性化合物)を化学増感終了時に添加した以外は、乳剤A-1と同様にして乳剤A-2～A-18を調製した。これらをそれぞれ試料(101)の第一層の乳剤A-1の代わりに用いた以外は、試料(101)と同様にして試料(102)～(118)を作製した。

30 【0192】

【表3】

試料 No.	第1層							備考	
	乳剤				一般式(I)で表される化合物				
	乳剤種	塩化銀含有率 (mol%)	ヨウ化銀含有率 (mol%)	臭化銀含有率 (mol%)	プロム存在位置	化合物種	添加量 (mol/molAg)		
(101)	A-1	99.4	0.1	0.5	エビ局在相	なし	なし	比較例	
(102)	A-2	99.4	0.1	0.5	エビ局在相	I-49	2.50×10^{-5}	本発明	
(103)	A-3	99.4	0.1	0.5	エビ局在相	I-49	5.00×10^{-4}	本発明	
(104)	A-4	99.4	0.1	0.5	80~90%均一	なし	なし	比較例	
(105)	A-5	99.4	0.1	0.5	80~90%均一	I-49	2.50×10^{-5}	本発明	
(106)	A-6	99.4	0.1	0.5	80~90%均一	I-49	5.00×10^{-4}	本発明	
(107)	A-7	100	なし	なし	なし	なし	なし	比較例	
(108)	A-8	100	なし	なし	なし	I-49	2.50×10^{-5}	比較例	
(109)	A-9	100	なし	なし	なし	I-49	5.00×10^{-4}	比較例	
(110)	A-10	99.8	なし	0.2	エビ局在相	なし	なし	比較例	
(111)	A-11	99.8	なし	0.2	エビ局在相	I-49	2.50×10^{-5}	本発明	
(112)	A-12	99.0	1.0	なし	なし	なし	なし	比較例	
(113)	A-13	99.0	1.0	なし	なし	I-49	2.50×10^{-5}	比較例	
(114)	A-14	95.0	なし	5.0	80~90%均一	なし	なし	比較例	
(115)	A-15	95.0	なし	5.0	80~90%均一	I-49	2.50×10^{-5}	比較例	
(116)	A-16	99.4	0.1	0.5	80~90%均一	I-50	2.50×10^{-5}	本発明	
(117)	A-17	99.4	0.1	0.5	80~90%均一	I-21	2.50×10^{-5}	本発明	
(118)	A-18	99.4	0.1	0.5	80~90%均一	I-17	2.50×10^{-5}	本発明	

注1) プロム存在位置の80~90%均一とは完成粒子銀量を100%とした際の粒子形成途中を意味する。

注2) ヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウムの存在位置は乳剤A-1~A-3、A-10、A-11は臭化銀局在相中、乳剤A-4~A-9、A-12~A-18は80~90%均一相中

【0193】これらの試料の写真特性を調べるために以下の実験を行った。

実験1 センシトメトリー

各塗布試料に対して感光計(富士写真フィルム(株)製FWH型)を用いて、センシトメトリー用の階調露光を与えた。SP-1フィルターを装着し低照度10秒間露光した。露光後は、以下に示す発色現像処理Aを行った。

【0194】以下に処理工程を示す。

処理工程	温 度
発色現像	45.0℃
漂白定着	40.0℃
リヌス1	40.0℃
リヌス2	40.0℃
リヌス3	**40.0℃
リヌス4	**38.0℃
乾燥	80.0℃

* 感光材料1m²あたりの補充量

** 富士写真フィルム(株)製リヌスクリーニングシステムRC50Dをリヌス(3)に装着し、リヌス(3)からリヌス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール(RC50D)へ送る。同槽で送られた透過水はリヌス(4)に供給し、濃縮液はリヌス(3)に戻す。

[発色現像液]

水	
蛍光増白剤(FL-1)	
トリイソプロパノールアミン	
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	

【処理A】上記の感光材料試料を127mm幅のロール状に加工し、処理時間、処理温度を変えられるように富士写真フィルム(株)製ミニラボプリンタープロセッサーPP350を改造した実験処理装置用いて感光材料試料に平均濃度のネガティブフィルムから像様露光を行い、下記処理工程にて使用した発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の0.5倍となるまで連続処理(ランニングテスト)を行った。

【0195】

時 間	補充量*
15秒	45ml
15秒	35ml
8秒	—
8秒	—
8秒	—
8秒	121ml
15秒	

40 す。逆浸透モジュールへの透過水量は50~300ml/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。リヌスは(1)から(4)への4タンク向流方式とした。

【0196】各処理液の組成は以下の通りである。

[タンク液]	[補充液]
800ml	600ml
5.0g	8.5g
8.8g	8.8g
20.0g	20.0g

99

100

エチレンジアミン4酢酸	4.0 g	4.0 g
亜硫酸ナトリウム	0.10 g	0.50 g
塩化カリウム	10.0 g	—
5-ジヒドロキシベンゼン-1, 3-ジスルホン酸ナトリウム	0.50 g	0.50 g
ジナトリウム-N, N-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	8.5 g	14.5 g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -メタンスルホンアミドエチル)アニリン・3/2硫酸塩・モノハイドレード	10.0 g	22.0 g
炭酸カリウム	26.3 g	26.3 g
水を加えて全量	1000 ml	1000 ml
pH (25°C、硫酸とKOHで調整)	0.35	12.6

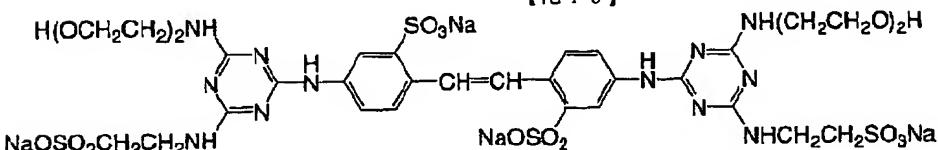
【0197】

【漂白定着液】	【タンク液】	【補充液】
水	800 ml	800 ml
チオ硫酸アンモニウム (750 g/ml)	107 ml	214 ml
コハク酸	29.5 g	59.0 g
エチレンジアミン4酢酸鉄(III)アンモニウム	47.0 g	94.0 g
エチレンジアミン4酢酸	1.4 g	2.8 g
硝酸 (67%)	17.5 g	35.0 g
イミダゾール	14.6 g	29.2 g
亜硫酸アンモニウム	16.0 g	32.0 g
メタ重亜硫酸カリウム	23.1 g	46.2 g
水を加えて全量	1000 ml	1000 ml
pH (25°C、硝酸とアンモニア水で調整)	6.00	6.00

【0198】

【リンス液】	【タンク液】	【補充液】
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02 g	0.02 g
脱イオン水(電導度5 μ S/cm以下)	1000 ml	1000 ml
pH (25°C)	6.5	6.5

【0199】



【0200】処理後の各試料のイエロー発色濃度を測定し、10秒露光低照度感度、カブリ濃度、生保存性、露光湿度依存性をそれぞれ求めた。結果を表4に示した。感度は、最低発色濃度より1.0高い発色濃度を与える露光量の対数値をもって規定し、試料(101)の現像処理した感度を基準0としたときの相対値で表わした。+が高感、-が低感を表す。また、カブリを各試料の最低濃度で表した。生保存性については試料を50°C-5

5%RHの雰囲気下で3日間保存した後、25°C-55%RHの雰囲気下で保存したものとの感度差(△S保存)で評価した。露光湿度依存性については試料を25°C-55%RHの雰囲気下および25°C-80%RHの雰囲気下でそれぞれ感光材料を保ち、上記露光による感度差(△S湿度)で評価した。

【0201】

【表4】

試料No.	感度	かぶり	△S 保存	△S 温度	備考
(101)	基準0	0.11	+0.12	-0.10	比較例
(102)	-0.02	0.10	+0.03	-0.02	本発明
(103)	-0.03	0.10	+0.01	-0.01	本発明
(104)	+0.05	0.10	+0.11	-0.10	比較例
(105)	+0.03	0.10	+0.02	-0.01	本発明
(106)	+0.02	0.09	+0.01	0	本発明
(107)	-0.10	0.10	+0.15	-0.14	比較例
(108)	-0.13	0.10	+0.04	-0.05	比較例
(109)	-0.15	0.10	+0.03	-0.04	比較例
(110)	-0.03	0.09	+0.12	-0.13	比較例
(111)	-0.04	0.09	+0.02	-0.01	本発明
(112)	+0.15	0.21	+0.10	-0.12	比較例
(113)	+0.13	0.19	+0.01	-0.02	比較例
(114)	+0.05	0.14	+0.12	-0.11	比較例
(115)	+0.03	0.12	+0.02	-0.02	比較例
(116)	+0.03	0.09	+0.02	-0.01	本発明
(117)	+0.03	0.10	+0.03	-0.03	本発明
(118)	+0.03	0.10	+0.04	-0.04	本発明

【0202】この結果、本発明の試料は、比較試料に比べ、いずれもカブリが低く、生保存性及び露光湿度依存性に優れていることがわかる。なお、同様の効果が、第三層の乳剤B、及び第五層の乳剤Cにおいても認められた。

【0203】<実施例2>層構成を下記のように変えて薄層化した試料を調製し、この試料に対し実施例1の実

(試料201の作製)

第一層（青感性乳剤層）

乳剤A-1	0. 24
ゼラチン	1. 25
イエローカプラー (E x Y)	0. 57
色像安定剤 (C p d - 1)	0. 07
色像安定剤 (C p d - 2)	0. 04
色像安定剤 (C p d - 3)	0. 07
色像安定剤 (C p d - 8)	0. 02
溶媒 (S o l v - 1)	0. 21

【0205】

第二層（混色防止層）

ゼラチン	0. 60
混色防止剤 (C p d - 19)	0. 09
色像安定剤 (C p d - 5)	0. 007
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 007
紫外線吸収剤 (U V - C)	0. 05
溶媒 (S o l v - 5)	0. 11

【0206】

第三層（緑感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤B（試料101と同じ乳剤）	0. 14
ゼラチン	0. 73
マゼンタカプラー (E x M)	0. 15

験1を行った。層構成は試料（201）で示す。なお、試料（202）～（218）は、試料（201）の第一層の乳剤A-1を、表3に従って実施例1と同様に乳剤A-2～A-18に変更したものである。結果は実施例1と同様であり、この結果から、薄層化した試料の超迅速処理でも本発明の効果が確かめられた。

【0204】

103

紫外線吸収剤 (UV-A)	0. 05
色像安定剤 (Cpd-2)	0. 02
色像安定剤 (Cpd-7)	0. 008
色像安定剤 (Cpd-8)	0. 07
色像安定剤 (Cpd-9)	0. 03
色像安定剤 (Cpd-10)	0. 009
色像安定剤 (Cpd-11)	0. 0001
溶媒 (Solv-3)	0. 06
溶媒 (Solv-4)	0. 11
溶媒 (Solv-5)	0. 06

【0207】

第四層 (混色防止層)

ゼラチン	0. 48
混色防止層 (Cpd-4)	0. 07
色像安定剤 (Cpd-5)	0. 006
色像安定剤 (Cpd-7)	0. 006
紫外線吸収剤 (UV-C)	0. 04
溶媒 (Solv-5)	0. 09

【0208】

第五層 (赤感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤C (試料101と同じ乳剤)	0. 12
ゼラチン	0. 59
シアノカプラー (ExC-2)	0. 13
シアノカプラー (ExC-3)	0. 03
色像安定剤 (Cpd-7)	0. 01
色像安定剤 (Cpd-9)	0. 04
色像安定剤 (Cpd-15)	0. 19
色像安定剤 (Cpd-18)	0. 04
紫外線吸収剤 (UV-7)	0. 02
溶媒 (Solv-5)	0. 09

【0209】

第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	0. 32
紫外線吸収剤 (UV-C)	0. 42
溶媒 (Solv-7)	0. 08

第七層 (保護層)

ゼラチン	0. 70
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度17%)	0. 04
流動パラフィン	0. 01
界面活性剤 (Cpd-13)	0. 01
ポリジメチルシロキサン	0. 01
二酸化珪素	0. 003

【0210】作製された各試料は、実施例1の実験1と同様に露光し、発色現像処理は、以下に示す現像処理Bに従い、超迅速処理を行った。

【0211】[処理B] 上記感光材料を127mm巾のロール状に加工し、像様露光後、下記処理工程にてカラー現像タンク容量の2倍補充するまで、連続処理(ラン

処理工程 温 度

ニングテスト)を行った。このランニング液を用いた処理液を処理Bとした。処理は処理工程時間短縮のため、搬送速度を上げるように改造した富士写真フィルム

(株) 製ミニラボプリンタープロセッサーPP1258ARを用いた。

【0212】

時 間 補充量*

105

106

カラー現像	45. 0℃	12秒	45ml
漂白定着	40. 0℃	12秒	35ml
リヌス(1)	40. 0℃	4秒	—
リヌス(2)	40. 0℃	4秒	—
リヌス(3)	**40. 0℃	4秒	—
リヌス(4)	**40. 0℃	4秒	121ml

*感光材料1m²当たりの補充量

**富士写真フィルム社製リヌスクリーニングシステムRC50Dをリヌス(3)に装置し、リヌス(3)からリヌス液を取り出し、ポンプにより逆浸透膜モジュール(RC50D)へ送る。同槽で得られた透過水はリヌス(4)に供給し、濃縮水はリヌス(3)に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50~300ml/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。(リヌスは(1)から(4)へのタンク向流方式とした。)

【0213】各処理液の組成は以下の通りである。

[カラー現像液]	[タンク液]	[補充液]
水	800ml	800ml
ジメチルポリシロキサン系界面活性剤 (シリコーンKF351A/信越化学工業社製)	0.1g	0.1g
トリ(イソプロパノール)アミン	8.8g	8.8g
エチレンジアミン四酢酸	4.0g	4.0g
ポリエチレングリコール(分子量300)10.0g	10.0g	10.0g
4,5-ジヒドロキシベンゼン-1,3-ジスルホン酸ナトリウム	0.5g	0.5g
塩化カリウム	10.0g	—
臭化カリウム	0.040g	0.010g
トリアジニルアミノスチルベン系蛍光	2.5g	5.0g
増白剤(ハッコールFWA-SF/昭和化学社製)		
亜硫酸ナトリウム	0.1g	0.1g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	8.5g	11.1g
N-エチル-N-(β-メタヌスルホニアミドエチル)-3-メチル-4-アミノ-4-アミノアニリン・3/2硫酸・1水塩	10.0g	22.0g
炭酸カリウム	26.3g	26.3g
水を加えて	1000ml	1000ml
pH(25℃/水酸化カリウム及び硫酸にて調整)	10.15	12.50

【0214】

[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	700ml	600ml
エチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウム	75.0g	150.0g
エチレンジアミン四酢酸	1.4g	2.8g
m-カルボキシベンゼンスルフィン酸	8.3g	16.5g
硝酸(6.7%)	16.5g	33.0g
イミダゾール	14.6g	29.2g
チオ硫酸アンモニウム(750g/リットル)	107.0ml	214.0ml
亜硫酸アンモニウム	16.0g	32.0g

107

メタ重亜硫酸カリウム 23. 1 g
水を加えて 1000 ml
pH (25°C/酢酸およびアンモニアにて調整) 5. 5

【0215】

[リンス液]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム 0. 02 g
脱イオン水 (導電度 5 μS/cm 以下)

pH

【0216】(実施例3) 試料(201)~(218)を用いて、レーザー走査露光によって画像形成を行った。レーザー光源としては、半導体レーザーGaAlAs(発振波長808.5 nm)を励起光源としたYAG固体レーザー(発振波長946 nm)を反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した473 nmと、半導体レーザーGaAlAs(発振波長808.7 nm)を励起光源としたYVO₄固体レーザー(発振波長1064 nm)を反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した532 nmと、AlGaInP(発振波長約680 nm:松下電産製タイプNo. LN9R20)とを用いた。3色のそれぞれのレーザー光はポリゴンミラーにより走査方向に対して垂直方向に移動し、試料上に、順次走査露光できるようにした。半導体レーザーの温度による光量変動は、ペルチェ素子を利用して温度が一定に保たれることで抑えられている。実効的なビーム径は、80 μmで、走査ピッチは42.3 μm(600 dpi)であり、1画素あたりの平均露光時間は、1.7 × 10⁻⁷秒であった。露光後、発色現像処理Bにより処理を行ったところ、実施例2での高照度露光の結果と同様、本発明の試料(202)、(203)、(205)、(206)、(211)、(216)、(217)、及び(218)は、いづれもレーザー走査露光を用いた画像形成にも適していることが分かった。

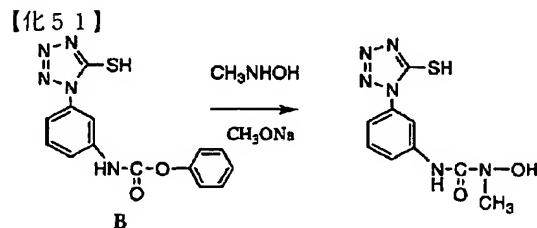
元素分析値 C₈H₇N₅O₂S = 237.24として

	H	C
計算値	2.97	40.50
分析値	3.11	40.37

【0220】-化合物I-49の合成-

下記スキームに従って、例示化合物I-49を合成した。

【0221】



50 g (収率 88.3%)

108

23. 1 g
1000 ml
5. 5

46. 2 g
1000 ml

5. 2

[タンク液]
0. 02 g
1000 ml
6. 0

[補充液]
0. 02 g
1000 ml
6. 0

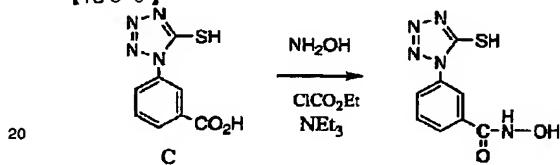
【0217】(実施例4)

-例示化合物I-41の合成-

下記スキームに従って、例示化合物I-41を合成した。

【0218】

【化50】



20

【0219】原料C 4.44 g (0.02モル)とジメチルアセトアミド40 mlを三口フラスコに入れ、トリエチルアミン12.3 ml (0.088モル)を滴下した。-20°Cに冷却し、クロル炭酸エチル3.81 mlをゆっくりと添加した。その後、ヒドロキシルアミン塩酸塩2.78 g (0.04モル)を添加し-20°Cで1時間攪拌した。室温まで温度を上げ、一晩放置した。濃30塩酸で反応液を酸性にした後、酢酸エチルで抽出し、その有機層をNaCl水溶液で洗浄した。有機層の溶媒を留去し、残渣にアセトニトリルを少量添加することで結晶が析出した。それを濾取し目的物を得た。構造はNMRと元素分析により確認した。収量3.2 g (収率67%)

30

	N	S
計算値	29.52	13.52
分析値	29.21	13.26

【0222】原料B 31.3 g (0.1モル)とN-メチルヒドロキシルアミン塩酸塩16.7 g (0.2モル)とメタノール80 mlを三口フラスコに入れ、氷浴で冷却しよく攪拌しながら28%ナトリウムメトキシド96.5 g (0.5モル)を滴下した。60°Cで1時間加熱攪拌した後、水320 mlを添加し40°Cで1時間攪拌した。氷冷後、塩酸51.5 mlと水80 mlの混合溶液中に攪拌しながら反応液を滴下した。30分攪拌した後、沈殿物を濾取し、水50 mlでかけ洗いした。構造はNMRと元素分析により確認した。収量23.5 g (収率88.3%)

50 g (収率 88.3%)

元素分析値 C₉H₁₀N₆O₂S = 266.28 として

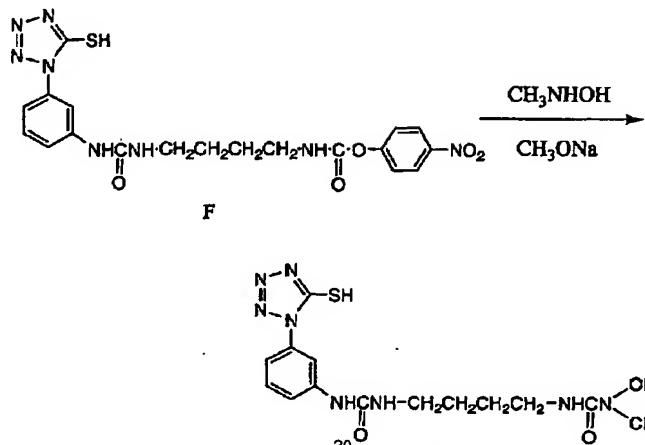
	H	C	N	S
計算値	3. 79	40. 59	31. 56	12. 04
分析値	3. 95	40. 35	31. 42	12. 11

【0223】-例示化合物 I - 5.0 の合成 -

[0 2 2 4]

下記スキームに従って、例示化合物 I-50 を合成した。

1933



【0225】原料F 47.2 g (0.1モル) とN-メチルヒドロキシルアミン塩酸塩 16.7 g (0.2モル) とメタノール 150 ml を三口フラスコに入れ、氷浴で冷却しよく攪拌しながら 28%ナトリウムメトキシド 96.5 g (0.5モル) を滴下した。60℃で1時間加熱攪拌した後、水 350 ml を添加した。氷冷後、

塩酸 5.5 ml と水 16.0 ml の混合溶液中に攪拌しながら反応液を滴下した。30分攪拌した後、沈殿物を濾取り、水 10.0 ml でかけ洗いした。構造は NMR と元素分析により確認した。収量 28.6 g (収率 75.1 %)

元素分析値 C₁₄H₂₀N₈O₃S = 38.0, 43として

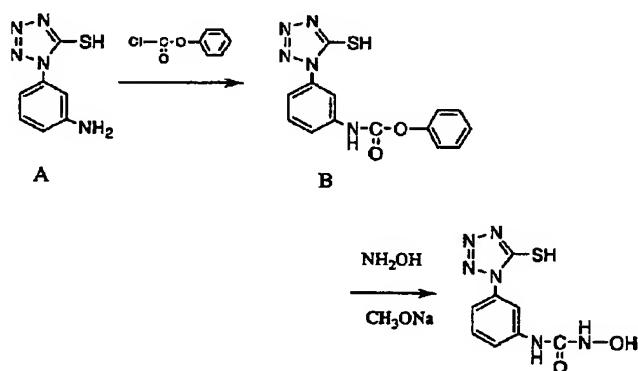
	H	C	N	S
計算値	5. 3 0	4 4. 2 0	2 9. 4 5	8. 4 3
分析値	5. 2 5	4 4. 5 2	2 9. 5 8	8. 6 6

【0226】-化合物I-51の合成-

下記スキームに従って、例示化合物 I-51 を合成した。

[0227]

[化 5.3]



【0228】・原料Bの合成

原料A 500 g (2.17モル) とジメチルアセトアミド1 Lを三口フラスコに添加し、攪拌しながらピリジン371.4 ml (4.77モル) を滴下した。冰浴で冷却しながら、クロル炭酸フェニル370.7 g (2.37モル) を0~5℃の範囲で滴下した。滴下後、室温ま

で温度を上げ3時間攪拌した。反応液にイソプロピルアルコールを650ml添加し、氷浴で冷却しながらさらに水4Lを20℃以下で滴下した。イソプロピルアルコールを500mlと種晶を添加し1時間攪拌した。得られた結晶を濾取し、水、イソプロピルアルコールで洗浄した。構造はNMRと元素分析により確認した。収量6

22.4 g (収率91.5%)

元素分析値 C₁₄H₁₁N₅O₂S = 313.34 として

	H	C	N	S
計算値	3.54	53.66	22.35	10.23
分析値	3.63	53.53	22.27	10.11

【0229】-例示化合物I-51の合成

ヒドロキシルアミン塩酸塩87.6 g (1.26モル)、原料B200 g (0.63モル)及びメタノール1 Lを三口フラスコに入れ、冰浴で冷却しよく攪拌しながら28%ナトリウムメトキシド48.6 g (2.52モル)を滴下した。55~60°Cで3時間加熱し、その後溶媒のメタノール500 mLを減圧留去した。濃塩酸1

00 mLと水500 mLを混合した水溶液に、前記反応液をゆっくりと滴下した。15分攪拌した後、沈殿物を濾取し、水200 mLでかけ洗いした。得られた粉末をエタノール/水=1:1溶液2500 mLから再結晶した。構造はNMRと元素分析により確認した。収量4.1.5 g (26.1%)

元素分析値 C₈H₈N₆O₂S = 252.25 として

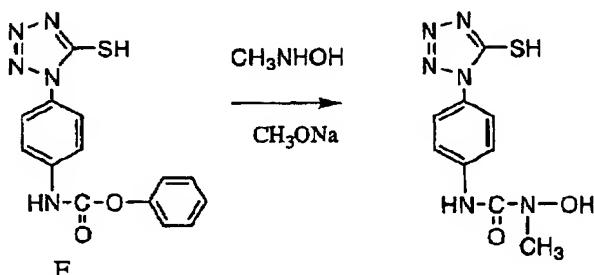
	H	C	N	S
計算値	3.20	38.09	33.32	12.71
分析値	3.33	37.97	33.15	12.37

【0230】-例示化合物I-52の合成-

下記スキームに従って、例示化合物I-52を合成した。

【0231】

【化54】



【0232】原料F31.3 g (0.1モル)とN-メチルヒドロキシルアミン塩酸塩16.7 g (0.2モル)とメタノール80 mLを三口フラスコに入れ、冰浴で冷却しよく攪拌しながら28%ナトリウムメトキシド96.5 g (0.5モル)を滴下した。60°Cで2時間

加熱攪拌した後、水320 mLを添加した。氷冷後、塩酸51.5 mLと水80 mLの混合溶液中に攪拌しながら反応液を滴下した。30分攪拌した後、沈殿物を濾取し、水50 mLでかけ洗いした。構造はNMRと元素分析により確認した。収量22.8 g (収率85.8%)

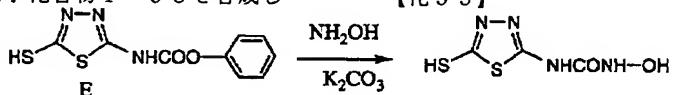
元素分析値 C₉H₁₀N₆O₂S = 266.28 として

	H	C	N	S
計算値	3.79	40.59	31.56	12.04
分析値	3.89	40.26	31.36	11.89

【0233】-化合物I-58の合成-

下記スキームに従って、例示化合物I-58を合成し

【化55】



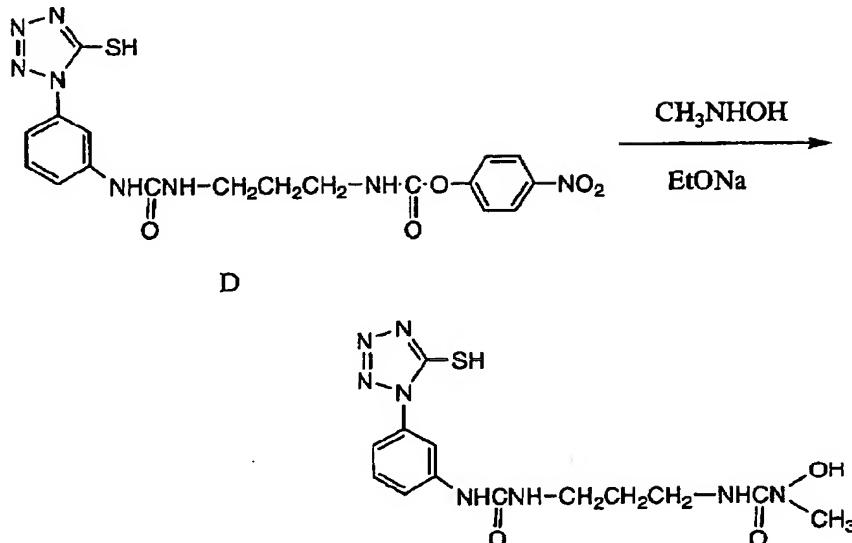
【0234】原料E50.7 g (0.2モル)と炭酸カリウム55.28 g (0.4モル)とイソプロピルアルコール310 mLを三口フラスコに入れ、冰浴で冷却しよく攪拌しながらヒドロキシルアミン塩酸塩20.8 g (0.3モル)を少しづつ添加した。2時間加熱還流した後、水350 mLを添加し40°Cで1時間攪拌した。

氷冷後、塩酸103 mLと水206 mLの混合溶液中に攪拌しながら反応液を滴下した。30分攪拌した後、沈殿物を濾取し、水80 mLでかけ洗いした。構造はNMRと元素分析により確認した。収量31.6 g (収率82.3%)

元素分析値 C₃H₄N₄O₂S₂ = 192.22 として

	H	C	N	S
計算値	2. 10	18. 75	29. 15	33. 36
分析値	2. 32	18. 75	28. 89	33. 00

【0235】—例示化合物I-62の合成—
下記スキームに従って、例示化合物I-62を合成した。



【0237】原料D 4.8 g (0.1モル) とN-メチルヒドロキシルアミン塩酸塩16.7 g (0.2モル) とエタノール150 mlを三口フラスコに入れ、氷浴で冷却しよく攪拌しながらナトリウムエトキシド3.4 g (0.5モル) を滴下した。60°Cで2時間加熱攪拌した後、水400 mlを添加し40°Cで1時間攪拌し

元素分析値 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_3\text{S} = 366.40$ として

	H	C	N	S
計算値	4. 95	42. 61	30. 58	8. 75
分析値	5. 11	42. 55	30. 39	8. 57

【0238】(実施例5) 下記合成法によって得られた例示化合物(I-49)をについて、実施例1と同様に写真性を評価した。処理後の各試料のイエロー発色濃度を測定し、かぶり濃度を求め、表5にまとめた(実施例1の試料(102)、(103)、(105)、(106)のカブリから判断し表5に記載した。)。

【0239】—例示化合物I-49の合成法 (run 1~3) —

N-メチルヒドロキシルアミン塩酸塩87.6 g (1.26モル) とメタノール1 Lを三口フラスコに入れ、氷浴で冷却しよく攪拌しながら28%ナトリウムメトキシド243 g (1.26モル) を滴下した。生成した塩を濾別し、上記原料B 200 g (0.63モル) と共に三

【0236】

【化56】

た。氷冷後、塩酸51.5 mlと水150 mlの混合溶液中に攪拌しながら反応液を滴下した。30分攪拌した後、沈殿物を濾取し、水100 mlでかけ洗いした。構造はNMRと元素分析により確認した。収量28.7 g (収率78.3%)

口フラスコに入れた(run 1)。55~60°Cで3時間加熱し、その後溶媒のメタノール500 mlを減圧除去した。濃塩酸100 mlと水500 mlを混合した水溶液に、前記反応液をゆっくりと滴下した。15分攪拌した後、沈殿物を濾取し、水200 mlでかけ洗いした。得られた粉末をエタノール/水=1:1溶液250 mlから再結晶した。収量41.5 g (26.1%) 同様に、添加するアルカリ量を変えて反応を行い(run 2~3)、その反応進行と写真性について表5にまとめた。

【0240】

【表5】

r u n	ヒドロキシルアミン量 (原料Bに対する当量)	アルカリ添加量 (原料Bに対する当量)	アルカリ過剰分 ^{注1)}	写真性のカブリ ^{注2)} (Dmin値より判断)
1	2当量	2当量	0当量	大
2	2当量	3当量	-1当量	小
3	2当量	4当量	0当量	なし

注1) 原料の-SHと副生成物のpH-OHの中和分にアルカリ2当量が必要である。
よってこの反応のようにヒドロキシルアミン類を2当量添加した場合、

アルカリ4当量添加で丁度反応系が完全に中和された形になる。

注2) 写真性のカブリについては、大、中、小、なしの4段階に分類して評価した。

【0241】表5の結果より、アルカリを中和分以上添加することによって、カブリが全く生じない、より良好な写真性能を有する例示化合物(I-49)が得られることがわかった。

【0242】(実施例6)特開平7-134351号公報の実施例3に記載の写真性評価を、例示化合物(I-41)、(I-49)、(I-50)、(I-51)、(I-52)、(I-54)、(I-62)、(I-63)についても行った。これら例示化合物は、特開平7-134351に記載の吸着基を有するヒドラジン化合物と同様、カブリ増感させることなく増感色素による減感、所謂、色素減感(SB)が改善されることがわかった。

【0243】(実施例7)特開平7-134351号公報の実施例5に記載の写真性評価を、例示化合物(I-41)、(I-49)、(I-50)、(I-51)、(I-52)、(I-54)、(I-62)、(I-63)

10 3)についても行った。その結果、これらの例示化合物はかぶりを低く抑えつつ、分光感度を上昇させることができた。

【0244】

【発明の効果】以上、本発明によれば、ヨウ塩化銀、塩臭化銀若しくはヨウ塩臭化銀を含む写真乳剤を用い、高感度でカブリが抑制され、且つ保存性および露光湿度依存性に優れ、その高感度性と高照度露光適性を最大限に生かすことが可能となるハロゲン化銀カラー写真感光材料およびそれを用いた画像形成法を提供できる。また、このようなハロゲン化銀カラー写真感光材料に好適に用いることができる、ハロゲン化銀吸着基とヒドロキシルアミン部分構造とを有する化合物、及びハロゲン化銀乳剤を提供することができる。さらに、写真性能上全く問題のない(特にカブリを生じない)、ハロゲン化銀吸着基とヒドロキシルアミン部分構造とを有する化合物の製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
G 03 C 7/407

識別記号

F I
G 03 C 7/407

マーク(参考)

(72) 発明者 市川 慎一
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

F ターム(参考) 2H016 A001 B004 C001
2H023 B002 C002